

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ДАННЫХ

**В.С. Иориш¹, Л.Н. Горохов¹, Ю.С. Ежов¹, Г.А. Бергман¹, Г.В. Белов¹, А.Н. Куликов¹
Г.А. Кобзев², В.Ю. Цицерман², М.С. Трахтенгерц², Л.Р. Фокин²**

Обзор посвящен одному из традиционных направлений в работе нашего Института обобщению и систематизации численных данных по свойствам веществ и материалов. Авторы прослеживают долгую и интересную историю становления и развития справочной деятельности на опыте двух подразделений ОИВТ РАН: Термоцентра им. В.П. Глушко и Теплофизического Центра (ТФЦ). Импульсом к формированию этих коллективов послужил экспоненциальный рост публикуемых и запрашиваемых промышленностью данных при постоянно растущем круге изученных или вновь созданных веществ. Постепенно с накоплением первичных данных пришло и понимание того, насколько далека эта деятельность от простой компиляции. Выдача окончательных рекомендаций предполагает не только всестороннюю экспертизу и статистическую обработку эксперимента, но и постановку сложных термодинамических и квантово-химических расчетов свойств вещества в различных фазовых состояниях.

С развитием вычислительной техники в работе Центров возникает новая линия – переход от традиционной формы публикаций к созданию компьютерных баз данных с активным использованием их многочисленных преимуществ: автоматизация процессов подготовки и распространения данных, отсутствие ограничений на физический объем информации, возможность непрерывного редактирования и обновления фондов по мере появления новых результатов. В обзоре детально описаны созданные и действующие базы данных. Их тематика на сегодняшний день охватывает основные направления теплофизической науки. Система

ИВТАНТЕРМО, как и все фундаментальные справочники, созданные Термоцентром и подробно описанные в разделе I, содержит термодинамические данные для индивидуальных веществ в стандартном состоянии (идеальный газ и конденсированные фазы при давлении 1 атм). Информационные продукты ТФЦ, описанные в разделе II, дополняют стандартные термодинамические данные многообразной информацией, используемой в теплофизике: уравнение состояния, вириальные коэффициенты, транспортные свойства, материалы и композиции и т.п. Помимо собственно баз данных, в обзоре также представлены другие аспекты в деятельности обоих Центров: экспериментальные и теоретические исследования, проведенные Термоцентром, информационные технологии, разработанные в ТФЦ, различные формы информационного сервиса и распространения данных.

I. СПРАВОЧНЫЕ ИЗДАНИЯ И АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ИВТАНТЕРМО

Основоположник отечественного ракетного двигателестроения, выдающийся конструктор ракет на ЖРД, академик Валентин Петрович Глушко в течение всей своей творческой деятельности занимался поиском и выбором высокоэффективных ракетных топлив. В разное время он предложил ряд новых ракетных горючих и окислителей: азотную кислоту, растворы N_2O_4 в HNO_3 , тетранитрометан, производные гидразина и др. Еще в 1936 году он опубликовал книгу «Жидкое топливо для реактивных

1 Термоцентр им. В.П. Глушко

2 Теплофизический центр данных о свойствах важных для энергетики веществ и материалов

двигателей». В руководимом им опытно-конструкторском бюро ГДЛ ОКБ в Химках был создан теоретический отдел, в котором проводились расчеты эффективности различных топлив. Для этих теплотехнических расчетов чрезвычайно важно было иметь точные значения термодинамических и термохимических величин как для самих топлив, так и для продуктов их сгорания.

С 1949 г. в Институте горючих ископаемых АН СССР по заданию В.П. Глушко проводились экспериментальные проверки эффективности различных топлив. Эти работы проводились в «Группе новых топлив», а затем в лаборатории с таким же названием. В связи с приходом в эту лабораторию группы химиков и физиков из МГУ им. Ломоносова (Л.В. Гурвич, В.А. Медведев, Г.А. Бергман и др.) по инициативе В.П. Глушко с 1952 г. были поставлены работы по систематическим исследованиям термодинамических свойств продуктов сгорания ракетных топлив на основе легких элементов (в основном элементов первых двух периодов таблицы Менделеева). Под руководством проф. Л.В. Гурвича проводились расчеты термодинамических функций газов до 6000 К по молекулярным постоянным и определения термических и термохимических констант веществ различными экспериментальными методами. Результатом этих работ стал опубликованный в 1956 году в издательстве АН СССР трехтомный справочник «Термодинамические свойства компонентов продуктов сгорания», который содержал 207 таблиц термодинамических свойств газоо-

бразных и конденсированных веществ. В этом издании, также как и в последующих изданиях, принимала участие группа сотрудников Государственного института прикладной химии (г. Ленинград, руководитель группы Г.А. Хачкурузов). Второе расширенное издание этого справочника под заглавием «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» (ТСИВ) было опубликовано в 1962 году, оно содержало 380 таблиц термодинамических свойств веществ.

В 1963 году термодинамические исследования были переведены из ИГИ в Институт высоких температур АН СССР (ИВТАН), где был организован Отдел химической термодинамики (руководитель отдела проф. Л.В. Гурвич). Благодаря неустанному вниманию научного руководителя Отдела академика Валентина Петровича Глушко и поддержке директора ИВТАН академика Александра Ефимовича Шейндлина эти исследования получили широкий размах и всестороннее развитие. Отделу химической термодинамики ИВТАН было поручено планирование и координация всех работ, проводимых в СССР по данному направлению исследований.

Необходимо отметить, что, начиная с середины 50-х годов прошлого века в связи с отсутствием в литературе данных, необходимых для расчета термодинамических свойств многих веществ, в ряде исследовательских институтов и вузов Москвы, Ленинграда, Новосибирска и Иванова был поставлен комплекс экспериментальных исследований молекулярных постоянных и термодинамических свойств веществ, та-



*Основатель Термоцентра академик
В.П. Глушко (1908 – 1989)*



*Первый руководитель Термоцентра
профессор Л.В. Гурвич (1927–1995)*

ких как энтальпий образования, полиморфных превращений, плавления и испарения, теплостокостей и инкрементов энтальпии твердых и жидких веществ в широком интервале температур (от 4 К до ~2000–2500 К) и др. После перевода лаборатории из ИГИ в ИВТАН появилась возможность организовать часть этих исследований в Отделе химической термодинамики ИВТАНа.

В Отделе были организованы следующие подразделения:

- Лаборатория спектральных исследований (руководитель Л.В. Гурвич, ведущие сотрудники И.В. Вейц, Е.А. Шенявская, В.Г. Рябова)
- Лаборатория термохимии (руководитель В.А. Медведев, ведущие сотрудники В.Я. Леонидов, М.Е. Ефимов)
- Лаборатория высокотемпературной масс-спектрометрии (руководитель Л.Н. Горохов, ведущие сотрудники Ю.С. Ходеев, А.В. Гусаров)
- Лаборатория газовой электронографии (руководитель Н.Г. Рамбиди, ведущие сотрудники Ю.С. Ежов, С.М. Толмачев, С.А. Комаров)
- Лаборатория термодинамических свойств веществ (руководитель В.С. Юнгман, ведущие сотрудники Г.А. Бергман, Н.П. Ртищева, С.И. Горбов, В.С. Иוריш, О.В. Дорофеева, Н.М. Аристова, Е.Л. Осина).

Сотрудниками этих лабораторий был выполнен комплекс научных исследований в области структурной химии и свойств веществ, сыгравших основополагающую роль в современ-

ных представлениях о строении молекул различных классов и высокотемпературной химии.

В лаборатории спектроскопии в период с 1965 по 1990 гг. под руководством Л.В. Гурвича проводились многочисленные исследования оптических спектров двухатомных молекул.

Большая часть этих исследований выполнена Е.А. Шенявской с сотрудниками. Эти исследования проводились с использованием спектрографа высокого разрешения, разработанного в лаборатории. Были получены и проанализированы спектры испускания и поглощения молекул, присутствующих в высокотемпературных парах над соединениями переходных металлов, лантанидов и актинидов.

Под руководством И.В. Вейц и В.Г. Рябовой был проведен большой цикл работ по определению энергий диссоциации молекул методом спектрофотометрии пламен.

Интересные результаты получены Ю.М. Ефремовым и А.Н. Самойловой на установке импульсного фотолиза. В частности, впервые определено аномально малое междоатомное расстояние в молекуле Cr_2 , подтверждающее шестикратную химическую связь.

Уникальная экспериментальная установка (рис.1) для исследования спектров лазерного возбуждения и флуоресценции молекул в газовой фазе была создана А.Н. Куликовым и А.И. Кобылянским. Установка позволила анализировать слабые и очень слабые переходы, не наблюдаемые в обычных спектрах из-за перекрывания более интенсивными полосами. На установке впервые были по-

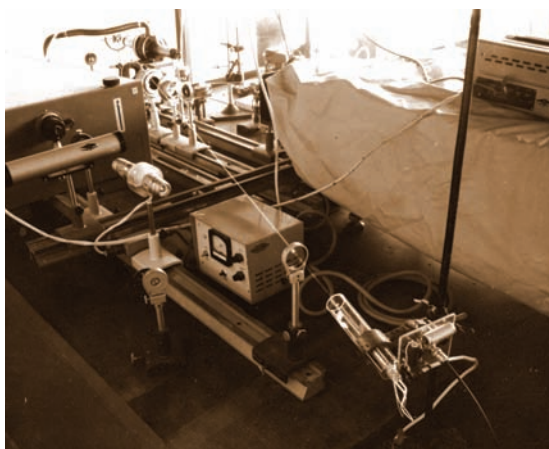


Рис. 1. Установка для исследования спектров лазерного возбуждения и флуоресценции двухатомных молекул

Рис. 2. Масс-спектрометр МС-1301 для исследования термодинамики высокотемпературных процессов



Рис. 3. Масс-спектрометрическая установка «Дефлектрон» с неоднородным магнитным полем для разделения диа- и парамагнитных составляющих молекулярного пучка



лучены данные об энергиях низколежащих электронных состояний молекул TbO , NdO , UO и других молекул.

Инициатором термохимических исследований в отделе стал В.А. Медведев, который будучи еще аспирантом освоил довольно сложную методику метода взрыва в сферической бомбе. В ОКБ, которым руководил В.П. Глушко, в середине 1950 гг. по заказу В.А. Медведева были сконструированы и изготовлены последовательно три типа сферических бомб объемом 10 – 20 литров. Важным результатом исследований сгорания борных топлив этим методом явилось установление образования в продуктах сгорания газообразных борных кислот (HBO_2 , H_3BO_3 и др.). Эта работа имела огромное практическое значение, поскольку выполняемые ранее термодинамические расчеты эффективности борводородных топлив проводились

с учетом образования в продуктах сгорания только конденсированного оксида бора B_2O_3 , что завышало расчетную эффективность борных топлив. Позднее В.А. Медведевым с сотрудниками (В.Ф. Байбуз, Г.А. Бергман) метод взрыва в сферической бомбе был применен для определения энтальпий образования ряда газообразных фреонов и исследования паров газообразных оксидов (SiO , SiO_2 , GeO), а также процессов их конденсации при сгорании. Одновременно с этими исследованиями в лаборатории термохимии развернулись измерения энтальпий образования практически важных веществ другими методами, а именно методом фторной калориметрии (результаты отражены в монографии В.Я. Леонидова и В.А. Медведева, 1978 г.), а также прецизионным методом термохимии растворения (М.Е. Ефимов). В период 1965–1990 гг. были исследованы несколько

десятков неорганических веществ и ионов металлов в водных растворах.

В лаборатории высокотемпературной масс-спектрометрии исследования термодинамики высокотемпературных процессов были начаты с использованием установки на базе изотопного масс-спектрометра МХ1303, снабженного высокотемпературным испарителем с эффузионной ячейкой. На этой установке начиная с 1967 г. был проведен цикл исследований состава пара и определения термохимических характеристик его составляющих для ряда соединений щелочных металлов: оксидов, гидроксидов, галогенидов, сульфатов и метаборатов (Ю.С. Ходеев, А.В. Гусаров, А.М. Емельянов, А.Г. Ефимова). Особый интерес представляло определение стабильности молекул гидроксидов, которые образуются при сгорании топлива с добавками легко ионизирующихся присадок и тем самым понижают проводимость плазмы в канале МГД-генератора.

Для исследования магнитных свойств молекул была создана установка Дефлектрон с неоднородным магнитным полем на базе квадрупольного масс-спектрометра (Ю.С. Ходеев, А.В. Гусаров, И.Г. Панченков). Она была использована, в частности, при исследовании гидроксидов щелочных металлов для разделения в масс-спектре сигналов от ионизации атомов щелочных металлов и от диссоциативной ионизации молекул с образованием тех же атомных ионов, что позволило повысить точность определения энтальпий образования молекул КОН и CsОН. На этой установке были получены также данные о магнитных свойствах молекул тетрагалогенидов урана (Д.В. Чеховской).

В 1969 г. были начаты исследования с использованием специализированного масс-спектрометра МС1301, обладающего существенно более широким набором средств для проведения высокотемпературных измерений. Этот прибор был создан в СКБ аналитического приборостроения АН СССР (Ленинград). Техническое задание на его разработку было подготовлено Л.Н. Гороховым на основе опыта работы на Химическом факультете МГУ и в ИВТАН. С использованием этого прибора был иссле-

дован ряд соединений бора, алюминия, хрома, циркония, гафния, урана и других элементов (Ю.С. Ходеев, А.В. Гусаров, А.М. Емельянов, И.Г. Панченков, М.Ф. Московская, М.И. Милушин, В.К. Смирнов). Многочисленные измерения констант равновесия в парах галогенидов железа, кобальта, никеля и других переходных элементов, а также теллурида цезия, были проведены на высокотемпературной установке, созданной в лаборатории масс-спектрометрии на базе квадрупольного масс-спектрометра для физических исследований, разработанного в СКБ аналитического приборостроения АН СССР в 1971 г. (Ю.С. Ходеев, М.Ю. Рыжов).

В 1970 г. Л.Н. Гороховым были инициированы систематические работы в новом направлении высокотемпературной масс-спектрометрии – исследовании ионно-молекулярных равновесий. Было обнаружено, что в парах многих неорганических соединений в равновесии с конденсированной фазой наряду с нейтральными молекулами находятся разнообразные многоатомные ионы. В результате цикла работ 1970–1985 гг. были получены многочисленные термохимические данные для положительных и отрицательных многоатомных ионов (А.В. Гусаров, И.В. Сидорова, А.Т. Пятенко).

Сотрудниками лаборатории газовой электрографии (Ю.С. Ежов, В.А. Каспаров, Н.Г. Рамбиди, С.М. Толмачев) в 1965–1972 гг. были выполнены уникальные исследования оксидов и галогенидов элементов второй и третьей групп периодической системы элементов (Li_2O , Ti_2O_3 , V_2O_5 и др.), позволившие снять многие противоречия, имевшиеся в литературе относительно их строения. Позже, в 1972–1979 гг. (Ю.С. Ежов, С.А. Комаров, В.В. Угаров, А.Н. Сарвин и др.) было проведено исследование строения молекул солей кислородсодержащих кислот (метабораты, молибдаты и др.), игравших большую роль в высокотемпературных процессах, в том числе и в процессах, происходящих в МГД генераторах. Сотрудниками лаборатории вместе с ОКБ ИВТАН и производственным цехом ИВТАН разработаны и изготовлены несколько исследовательских установок, в том числе ЭЛМЭЛГ, позволивших повысить точность измерений и расширить возможности

метода. Установка ЭЛМЭЛГ, введенная в эксплуатацию в 1985 году, показана на рис. 4.

Большой вклад в знания о строении галогенидов переходных металлов (вольфрама, молибдена, урана и тория) в разных степенях окисления внесли работы сотрудников лаборатории (Ю.С. Ежов, С.А. Комаров, В.И. Бажанов), которые были выполнены на этой установке.

Эти исследования позволили не только получить уникальную структурную информацию, но и установить закономерности их строения, в частности, проявления стереохимической активности невалентных d- и f-электронов.

В последние годы проводились исследования в рамках федеральной программы «Программа фундаментальных исследований ОХНМ «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов», руководитель академик Н.Т. Кузнецов, ИОНХ РАН, 2006–2010 гг.» Эти работы проводятся в кооперации с сотрудниками ИОНХ, МГХТА, ИНХ в Нижнем Новгороде. В рамках этой программы активно проводятся исследования строения металлоорганических прекурсоров для получения покрытий и пленок, а также термодинамическое моделирова-

ние процессов их синтеза и получения высокотемпературных покрытий.

В последние годы исследовалось главным образом строение молекул координационных соединений – хелатных комплексов. Примером является тетраацетилацетонат циркония, структура которого приведена на рис. 5.

Сложность структуры подобных молекул потребовала разработки методики комплексного применения различных физических методов газовой электронографии, инфракрасной спектроскопии, квантовой химии. Только сочетание этих методов позволяет достичь успеха.

За разработку метода высокотемпературной газовой электронографии сотрудникам лаборатории Н.Г. Рамбиди и Ю.С. Ежову присуждена Государственная премия в области науки и техники за 1973 г.

В результате этих экспериментальных исследований были получены новые данные для многих десятков веществ, которые позволили уточнить таблицы термодинамических свойств этих соединений. Общий перечень соединений, которые были экспериментально исследованы в Термоцентре или под его руководством в других организациях, приведен в табл. 1.



Рис. 4. Установка ЭЛМЭЛГ для исследования структуры молекул методом газовой электронографии

Табл. 1. Вещества, свойства которых экспериментально исследованы в Термоцентре или под его руководством в других организациях

Метод исследования, свойства	Химические формулы соединений
Определение молекулярных констант двухатомных молекул из электронных спектров	Cs_2 ScF , ScCl , ScI , YF , YF^+ , LaF^+ TiF Cr_2 , CrF , Mo_2 , CrMo , WMo PrO , NdO , GdO , TbO , DyO , HoO , ErO , EuF , GdF , DyF UO
Определение молекулярных констант многоатомных молекул методом матричной инфракрасной спектроскопии	MeOH , $\text{Me}_2\text{O}_2\text{H}_2$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) BO_2 , B_2O_2 , AlO_2 CrO_2 , MoO_2 , WO_2
Определение энергии диссоциации молекул методом спектрофотометрии пламен	MgO , CaO , SrO , BaO , AlO CaOH , SrOH , BaOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 CaF , CaF_2 , SrF , SrF_2 , BaF , BaF_2 , Ca(OH)F , Sr(OH)F , Ba(OH)F CaCl , CaCl_2 , SrCl , SrCl_2 , BaCl , BaCl_2 , Ca(OH)Cl , Sr(OH)Cl , Ba(OH)Cl CaBr , CaBr_2 , SrBr , SrBr_2 , BaBr , BaBr_2 , Ca(OH)Br , Sr(OH)Br , Ba(OH)Br CaI , CaI_2 , SrI , SrI_2 , BaI , BaI_2 , Ca(OH)I , Sr(OH)I , Ba(OH)I GaOH , InOH , TlOH
Определение энтальпий образования молекул и ионов методом высокотемпературной масс-спектрометрии	LiF , Li_2F_2 , Li_3F_3 , LiCl , Li_2Cl_2 , Li_3Cl_3 , LiBr , Li_2Br_2 , Li_3Br_3 , LiI , Li_2I_2 NaF , Na_2F_2 , NaCl , Na_2Cl_2 , CsF , Cs_2F_2 , CsCl , Cs_2Cl_2 , CsBr , Cs_2Br_2 , CsI , Cs_2I_2 NaOH , $\text{Na}_2\text{O}_2\text{H}_2$, KOH , $\text{K}_2\text{O}_2\text{H}_2$, RbOH , CsOH K_2O^+ , K_3CO_3^+ , K_3SO_4^+ Cs_2O^+ , Cs_3CO_3^+ , Cs_3SO_4^+ , Cs_2BO_2^+ , $\text{Cs(BO}_2)_2^-$ CsTe , Cs_2Te , Cs_2Te_2 B , BO , BO_2 , B_2O_2 , B_2O_3 , HBO , HBO_2 , H_3BO_3 , $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3$, $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ MeBO_2 , $\text{Me}_2(\text{BO}_2)_2$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), Al_2O , Al_2O_2 , AlOH , CIAIO , AlF_4^- , Al_2F_7^- CrO , Cr_2O , Cr_2O_2 , Cr_2O_3 , CrOH , CrOCl , MoO , WO , FeOH , FeF , FeF_2 , FeCl_2 , CoF , CoF_2 , NiF , CuF , AgF , ZrF , ZrO , ZrF_2 , ZrF_3 , HfF , HfF_2 , HfF_3 , TaO U^+ , U^{2+} , U^{3+} , U^{4+} , U_2 , UO , UO_2 , U_2O_2 , U_2O_3 , U_2O_4 UF , UF_2 , UF_3 , UF_4 , UF_4^- , UF_5^- , UF_5^- , UP_6^- , U_2F_9^- , UO_2F_2 , UOF_4 , UOF_5^- , UO_2F_5^-
Определение давления пара элементов	Cu , Ag , Be , Mg , Ca , Sr , Ba , Zn , Cd , B , Al , Ga , In , Tl , Sc , Y , La , Gd , Tb , Dy , Lu , Si , Ge , Se , Te , Mn , Ni , Pd

Табл. 1. Продолжение

Метод исследования, свойства	Химические формулы соединений
Определение теплоемкости методом низкотемпературной калориметрии	LiH, LiBr, LiI, Li ₂ SO ₄ , Na ₂ SeO ₃ , KBO ₂ , RbO ₂ , RbCl, Rb ₂ SO ₄ , Rb ₂ CO ₃ , RbBO ₂ , CsF, CsBr, Cs ₂ SO ₄ , Cs ₂ CO ₃ , Cs ₂ C ₂ O ₄ , CsBO ₂ , BeH ₂ , Srl ₂ , Bal ₂ , C ₂ Cl ₆ , SiS ₂ , SnO ₂ , SnCl ₂ , SnCl ₄ , SnI ₄ , PbO, PbF ₂ , Ti ₃ O ₅ , Ti ₄ O ₇ , Ti ₅ O ₉ , Ti ₆ O ₁₁ , Ti ₁₀ O ₁₉ , ZrSi ₂ , VO ₂ , V ₂ O ₃ , V ₄ O ₇ , NbSe ₂ , ZrCl ₄ , ZrCl ₃ , NbCl ₅ , NbCl ₄ , Nb ₃ Cl ₈ , V ₂ O ₅ , Pr, Pr ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ , NdCl ₂ , SmCl ₂ , EuCl ₂ , DyCl ₂ , TmCl ₂ , YbCl ₂ , DyCl ₃ , YbCl ₃ , LuCl ₃
Калориметрическое определение высокотемпературной теплоемкости и изменения энтальпии	Li ₂ O, LiH, LiCl, Li ₂ SO ₄ , Rb ₂ SO ₄ , Cs ₂ SO ₄ , SrF ₂ , SrCl ₂ , BaF ₂ , BaBr ₂ , B ₂ O ₃ , Zr, Ta, Nb, Mo, W, C(графит), Al ₂ O ₃ , BeO, CaO, SrO, BaO
Определение структуры молекул методом высокотемпературной газовой электронографии	MeX, Me ₂ X ₂ (Me = Li, Na, K, Rb, Cs; X = F, Cl, Br, I) MeX ₂ (Me = Be, Mg, Ca, Sr, Ba; X = F, Cl, Br, I) MeX ₃ (Me = Ga, In; X = Cl, Br, I) MeX ₄ (Me = Ti, Hf, Zr; X = Cl, Br, I) MeX ₅ , Me ₂ X ₁₀ , Me ₄ X ₂₀ (Me = V, Nb, Ta; X = F, Cl) CrCl ₂ , CrCl ₄ , MoCl ₃ , MoCl ₅ , WCl ₃ , WCl ₄ , WCl ₅ , WCl ₆ ReCl ₃ , Re ₃ Cl ₉ UX ₄ (X = F, Cl, Br, I), UCl ₆ , UI ₃ , UI ₄ , UI ₅ , UCl ₃ , ThX ₄ (X = F, Cl, Br, I) MeSO ₄ , MeNO ₃ , MeNO ₂ , MeBO ₂ (Me = Li, Na, K, Rb, Cs); Li ₂ O, Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , WOCl ₄ , Rb ₂ WO ₄ , Rb ₂ MoO ₄
Определение энтальпий образования конденсированных веществ калориметрическими методами	Сожжение в кислороде B ₂ O ₃ (кр.), B ₂ O ₃ (ам.), BP, B _{4.233} C ZrO ₂ , ZrCl ₄ , HfO ₂ , HfCl ₄ Nb ₂ O ₅ , NbCl ₅ , Ta ₂ O ₅ , TaCl ₅ , TaB _{2.03} FeCl ₃ , NiCl ₂ Калориметрия растворения а) ионы в водном растворе Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Th ⁴⁺ б) соли RbF, CsF, AlBr ₃ , ScCl ₃ , ScBr ₃ , ZrCl ₃ , VOCl ₃ , FeCl ₃ , CoBr ₂ , Th(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O Фторная калориметрия XeF ₂ , BN, WB, W ₂ B, W ₂ B ₅ , MoF ₃ , HoF ₃ , DyF ₃

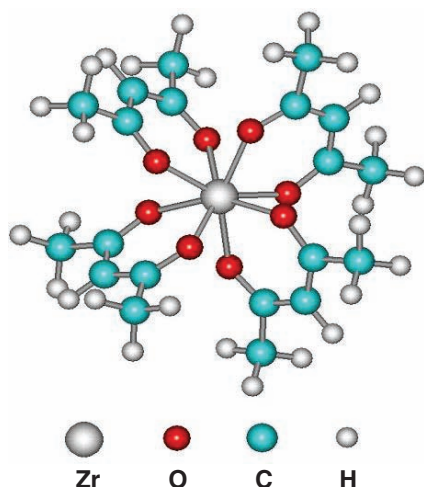


Рис. 5. Геометрическая структура тетраацетилацетоната циркония



Рис. 6. Ведущие авторы и редакторы справочника ТСИВ - лауреаты государственной премии СССР 1984 года (слева направо): В.А. Медведев, Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.С. Юнгман, Г.А. Бергман.

Лаборатория термодинамических свойств веществ занимала центральное место в Отделе, поскольку ее главной задачей была систематизация всех имеющихся данных, получаемых как из эксперимента (в Отделе и из литературы), так и из теоретических расчетов для рекомендации стандартных справочных данных. В конце 60-х годов в лаборатории была развернута работа по подготовке нового третьего издания справочника ТСИВ. Для этого потребовалась разработка цело-

го комплекса методов и программ расчета таблиц термодинамических функций газов и конденсированных веществ, их аппроксимации, расчета термохимических характеристик на базе второго и третьего законов термодинамики, автоматизированного полиграфического набора рекомендуемых таблиц. Все эти задачи были успешно решены В.С. Юнгманом, В.С. Иоришем, Н.П. Ртищевой, С.И. Горбовым и др. Главным методическим достижением лаборатории были

новые методы расчета статистических сумм молекул на основе потенциалов межатомного взаимодействия. Были уточнены методы экстраполяции колебательно-вращательных уровней двухатомных молекул (В.С. Иориш) и предложен новый метод расчета статистических сумм методом континуального интегрирования (В.С. Иориш, В.Ю. Зицерман, Н.Б. Щербак). Кроме того, сотрудниками лаборатории совместно с термохимиками была проведена работа по согласованию всех термодинамических величин на основе ключевых значений для элементов и важнейших их соединений.

В третьем издании справочника «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» в 4-х томах и 8 книгах (в период с 1978 по 1982 гг.) были приведены более 1300 таблиц термодинамических свойств веществ в газообразном и конденсированном состояниях. В 1984 году руководитель работы В.П. Глушко и пятеро сотрудников из ИВТ-На – авторов и членов редакционных советов за участие в цикле работ по созданию системы термодинамических данных были удостоены Государственной премии СССР 1984 года.

Материалы третьего издания ТСИВ послужили основой для создания автоматизированного банка данных ИВТАНТЕРМО.

К концу 70-х годов в связи с развитием вычислительной техники стало очевидным, что публикация справочных данных в виде книг постепенно станет не очень удобной формой распространения данных для потребителей. Встала задача превращения всего технологического процесса, ориентированного на подготовку печатных изданий, в совершенно новый процесс создания, поддержания и развития баз данных. Одним из факторов, способствовавшим успешному созданию банка данных ИВТАНТЕРМО, было появление в ИВТАН вычислительных систем фирмы Хьюлетт-Паккард. Это были по тем временам наилучшими вычислительными машинами с многотерминальным доступом, большой дисковой памятью и прекрасным системным программным обеспечением. Важными компонентами этого программного обеспечения были

СУБД IMAGE и KSAM, а также трансляторы с языков BASIC и FORTRAN. Общая структура ИВТАНТЕРМО представлена на рис. 7.

Программное обеспечение банка данных на ЭВМ HP3000 разрабатывалось под руководством В.С. Иориша и В.К. Полищука (группа прикладных программных систем ВЦ ИВТАН). Были созданы базы исходных данных по молекулярным постоянным одно-, двух- и многоатомных молекул, а также данных по уравнениям для теплоемкостей и температур и энтальпиям фазовых переходов для конденсированных веществ. Программное обеспечение для экспертов позволяло:

- Рассчитывать термодинамические функции одно-, двух- и многоатомных газов по молекулярным постоянным в интервале температур от 100 до 20000 К
- Аппроксимировать термодинамические функции кусочными полиномиальными функциями в широком интервале температур
- Обрабатывать совместно данные по теплоемкости и энтальпии для веществ в конденсированном состоянии по методу Шомейта
- Обрабатывать данные по равновесиям химических реакций по II-му и III-му законам термодинамики для получения согласованных термохимических характеристик веществ
- Рассчитывать термохимические величины (энтальпии образования и диссоциации (сублимации) на основе принятых данных
- Рассчитывать рекомендуемые таблицы стандартных справочных данных.

Рекомендуемые таблицы термодинамических свойств помещались в специальную базу, доступную пользователям по линиям связи. Успешная работа банка данных в режиме удаленного доступа была впервые продемонстрирована в ходе Менделеевского съезда в Баку в 1981 году.

В конце 80-х годов широкое распространение персональных компьютеров потребовало разработки новой программной системы для доступа к данным ИВТАНТЕРМО и моделирования на их основе различных физико-химических процессов. Так появилась программа ИВТАНТЕРМО для DOS (ведущий разработчик Д.В. Чеховской). В середине 90-х

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ИВТАНТЕРМО

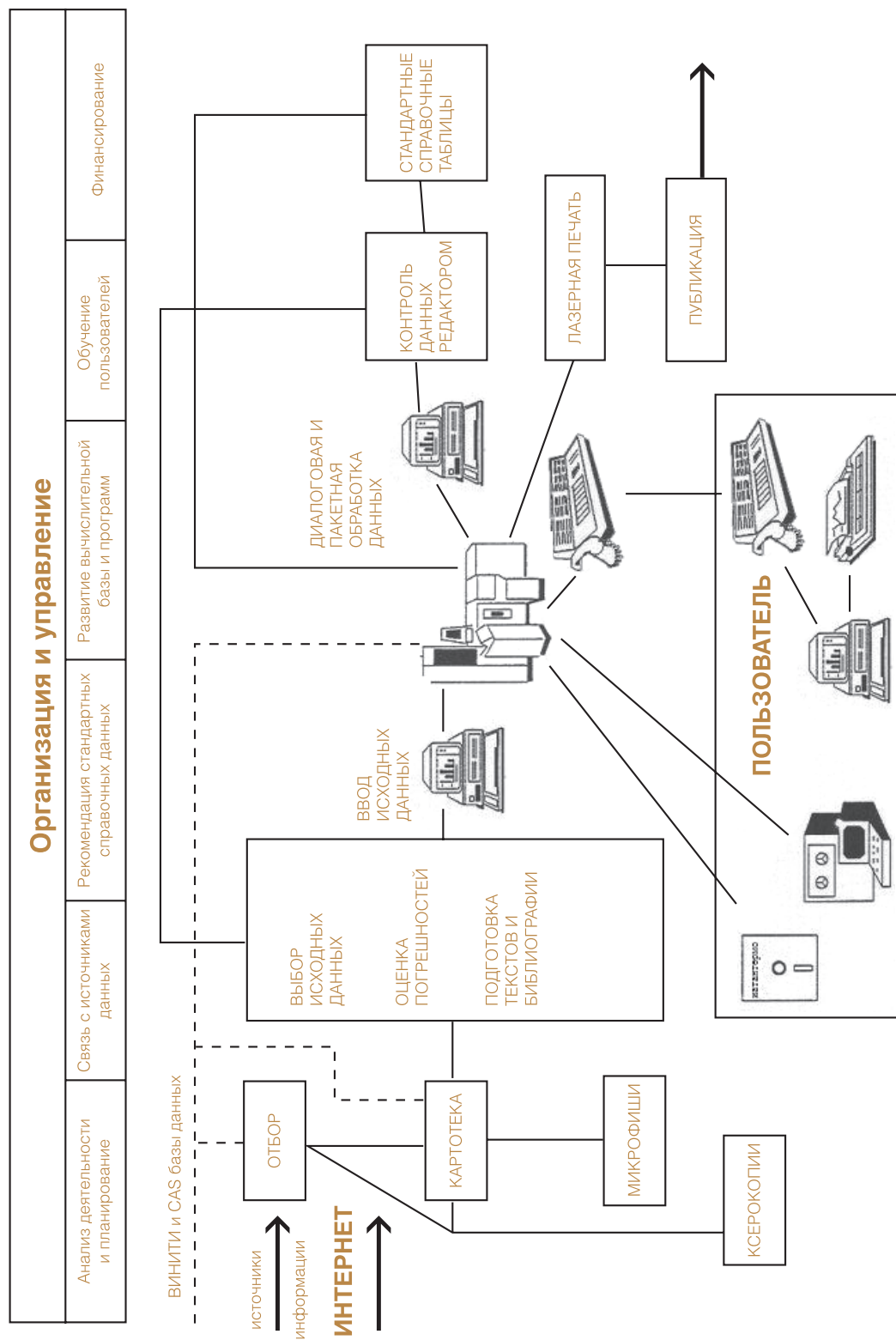


Рис. 7. Общая схема автоматизированной системы ИВТАНТЕРМО.

годов ей на смену пришла ИВТАНТЕРМО для Windows (ведущий разработчик Г.В. Белов при участии Б.Г. Трусова). Главное меню этой системы представлено на рис. 8.

Особое внимание при разработке программного комплекса ИВТАНТЕРМО для Windows было уделено созданию интерфейса пользователя, который должен быть понятным и удобным в работе.

Важнейшей и неотъемлемой частью любого программного комплекса, предназначенного для термодинамического моделирования, является база данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ. В настоящее время (2010) база данных ИВТАНТЕРМО содержит информацию о свойствах примерно 3500 веществ, образованных 96 химическими элементами. Следует отметить, что в отличие от справочника ТСИВ, база ИВТАНТЕРМО содержит данные более чем для 1 000 органических веществ, большинство из которых были подготовлены О.В. Дорофеевой с участием Н.Ф. Моисеевой.

Помимо базы данных в состав комплекса входят шесть программ, которые обеспечивают:

- просмотр, редактирование и анализ информации, содержащейся в базе данных
- расчет равновесного состава и параметров равновесного состояния сложных химически реагирующих систем
- расчет теплового и материального баланса между группой исходных веществ и группой продуктов реакции, если известны их температура и количество
- расчет коэффициентов аппроксимирующего полинома

- представление результатов моделирования в виде, удобном для исследователя.

Обширная база данных по газообразным соединениям позволяет проводить расчеты равновесного состава газовой фазы практически любого сколь угодно сложного состава, включая вредные выбросы соединений азота, серы, мышьяка, селена и др.

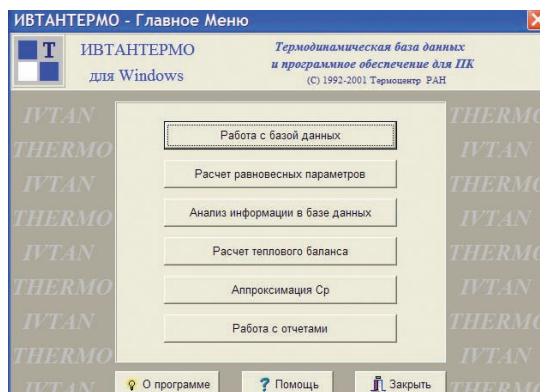
В сочетании с базой данных по конденсированным веществам, включающей оксиды, сульфиды, галогениды и др. соединения, это дает возможность осуществлять термодинамическое моделирование различных окислительно-восстановительных пирометаллургических процессов.

Важной особенностью такого моделирования является возможность учета образования не только чистых конденсированных фаз, но и их растворов. Комплекс позволяет осуществлять расчеты при сосуществовании до 50 конденсированных фаз, две из которых могут быть растворами. Таким образом, возможно термодинамическое моделирование процессов в системах металл-шлак, штейн-шлак и др.

Возможность автоматического пошагового изменения любой из переменных, определяющих термодинамическое равновесие (температура, давление, концентрации исходных веществ и др.), значительно упрощает процедуру моделирования, а специальная подпрограмма позволяет визуализировать результаты расчетов в наиболее удобной для анализа графической форме.

Широкие возможности проведения разнообразных термохимических и термодинамических расчетов делают комплекс

Рис. 8. Главное меню программного комплекса ИВТАНТЕРМО для Windows



ИВТАНТЕРМО для Windows полезным рабочим инструментом инженера-технолога, инженера-исследователя, инженера-эколога и др. при решении многих технологических и исследовательских задач в области металлургии, в частности при создании и совершенствовании экологических и ресурсосберегающих технологий и процессов.

Программный комплекс используется для решения научных и технических задач, а также в учебном процессе в десятках организаций России и за ее пределами, в частности, в РНЦ «Курчатовский институт», МГУ им. М.В. Ломоносова, МИСиС, ИМЕТ РАН, и т.д.

Рассмотрим ряд приложений ИВТАНТЕРМО к решению конкретных проблем.

Развитие ИВТАНТЕРМО началось с запросов ракетной техники, связанных с оптимизацией состава ракетного топлива. Скорость истечения продуктов сгорания из сопла ракетного двигателя рассчитывается как функция массового расхода окислителя. Скорость истечения определяет величину удельного импульса, который необходимо максимизировать. На рис. 9. дан график, который иллюстрирует возможность выбора оптимального соотношения компонентов топлива и получения оценки предельной величины удельного импульса двигателя.

При оценке эффективности энергетических МГД установок одной из важнейших характеристик является электропроводность плазмы рабочего тела. В основе расчета электропроводности лежит состав плазмы при заданных внешних параметрах. Вывод о перспективности использования системы алюминия с водяным паром в качестве рабочего тела в МГД был сделан на основе моделирования по данным ИВТАНТЕРМО. На рис. 10. показана электропроводность и мольные доли некоторых определяющих ее частиц. Максимум электропроводности достигается при 10% избытке водяного пара по отношению к стехиометрии.

В области атомной энергетики существует проблема, связанная с удалением примесей галлия в процессе пирохимической переработки оружейного плутония в оксидное топливо. Моделирование с помощью ИВТАНТЕРМО привело к выводу, что уже при температурах ~1300 К практически весь галлий превращается в легколетучие соединения (Ga_2O , GaH , GaOH) (см. рис. 11), и удаляется возгонкой, в то время как при температурах спекания сердечников ТВЭЛов (до 1800 К) не происходит заметных потерь оксидов Pu и U . Экспериментальная проверка, проведенная во ВНИИНМ им. А.А.Бочвара (Б.Д. Рогозкин, Г.В. Белов,

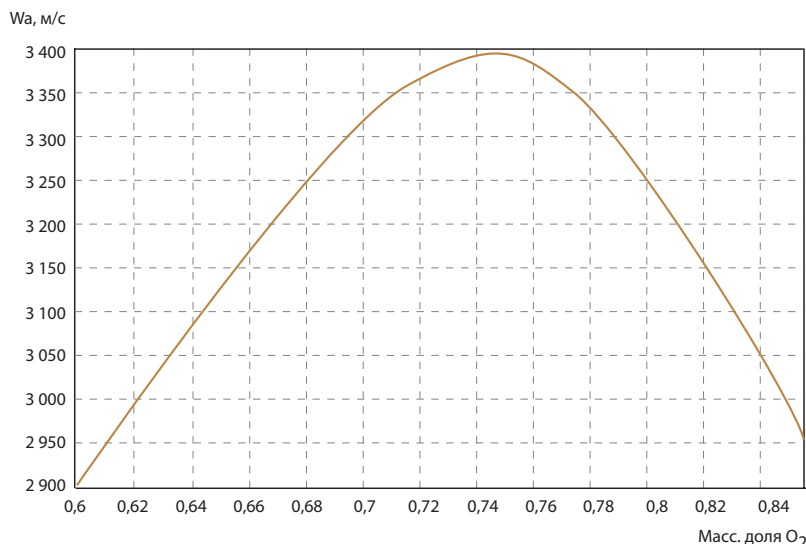


Рис. 9. Скорость истечения продуктов сгорания из сопла ракетного двигателя как функция массового расхода окислителя. Топливо кислород-керосин, давление в камере сгорания 250 бар, давление на срезе сопла 0,5 бар

Г.А. Бергман. – Удаление галлия в процессе пирохимической переработки оружейного плутония в оксидное топливо. Атомная энергия, 2009 г., т.107, N1, с. 55–57), подтвердила вывод термодинамического моделирования о практически полном удалении галлия при пирохимической переработке смешанного уран-плутониевого топлива.

Важное место при решении экологических проблем занимает моделирование процессов, приводящих к загрязнению окружающей среды. Примерами являются сжигание бытовых отходов и различные процессы химической индустрии, в ходе которых образуются высокотоксичные продукты. К таким соединениям, попадающим различными путями в окружающую среду, относятся в первую очередь полихлорированные дибензо-*p*-диоксины (ПХДД), отдельные изомеры которых обладают чрезвычайно высокой токсичностью. Сравнение экспериментального и рассчитанного изомерного состава для тетрахлордибензо-*p*-диоксинов, представленное на рис. 12, показывает удовлетворительное полуколичественное согласие.

В последние десятилетия при получении материалов стал применяться метод самораспространяющегося высокотемпературного

синтеза (СВС-процесс). Моделирование этого процесса с помощью ИВТАНТЕРМО позволяет рассчитать температуру адиабатического горения. Расчетная и экспериментальная температуры адиабатического горения для процесса получения $TiSi_x$ в СВС-процессе показаны на рис. 13. Отличительной чертой данного процесса является пренебрежимо малое количество газовой фазы.

В последние годы весьма актуальной стала проблема перевода баз данных и программ с устаревшей ЭВМ HP3000 на современные вычислительные системы. На первом этапе к настоящему времени удалось создать систему баз данных по молекулярным постоянным и исходным данным для расчета термодинамических функций конденсированных веществ. Вместе с расчетными программами они составили комплекс «THERMOTOOL» (ведущий разработчик Г.В. Белов). Этот комплекс реализует новейшие алгоритмы расчета статистических сумм молекул и термодинамических функций газообразных веществ. Главное меню комплекса представлено на рис. 14.

Для корректного расчета термодинамических функций двухатомных газов в широком интервале температур от 100 до 20000 К и выше необходима экстраполяция колебательно-

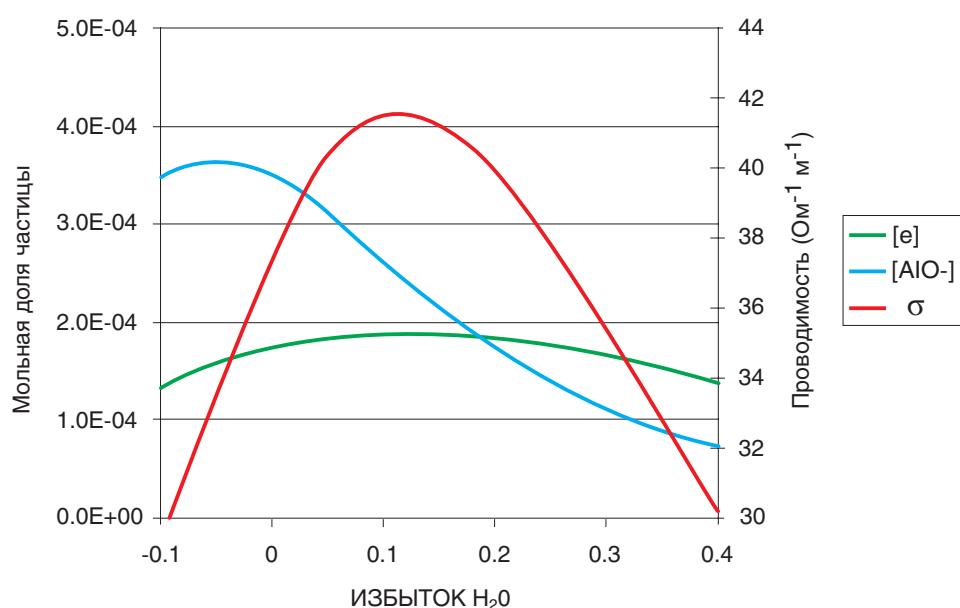


Рис. 10. Зависимость некоторых параметров системы $(m[Al]+n[H_2O]+q[K])$ от избытка водяного пара в адиабатических условиях

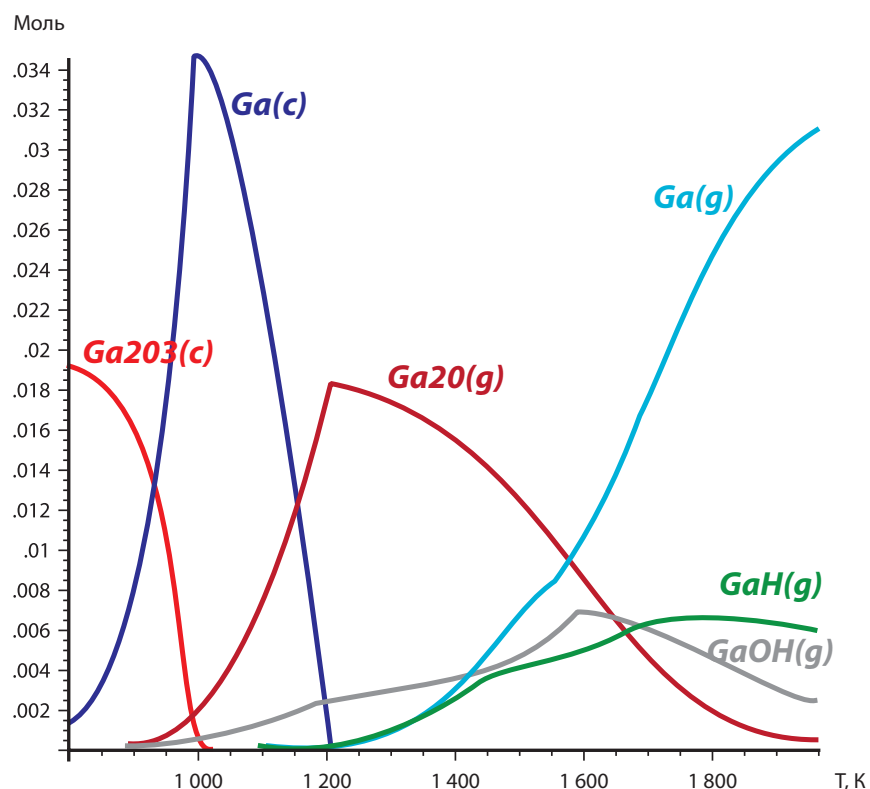


Рис. 11. Результаты расчета равновесных молярных долей соединений галлия в реакции восстановления водородом одного моля смеси $\text{PuO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ при $p=0,1$ Мпа

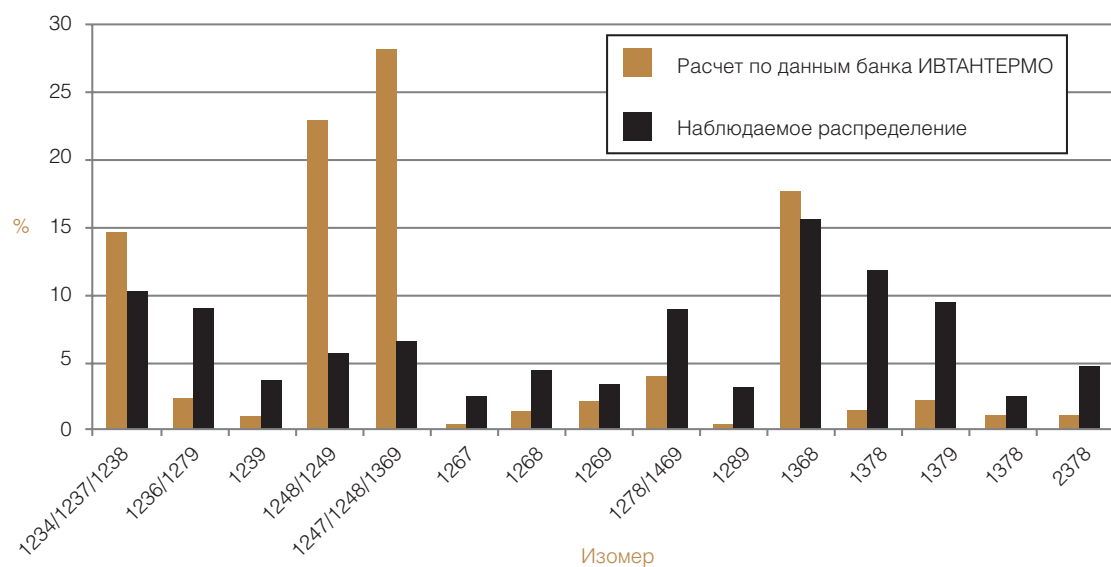


Рис. 12. Сравнение экспериментального и рассчитанного изомерного состава для тетрахлордibenzo-п-диоксинов при $T=600$ К.

Цифры на оси «Изомер» обозначают положения, занимаемые четырьмя атомами хлора в молекуле тетрахлордibenzo-п-диоксина. Некоторые изомеры объединены в группы.

вращательных уровней всех электронных состояний до соответствующих предельных кри-вых диссоциации. На рис.15 показан результат такой экстраполяции для основного электронного состояния $X^1\Sigma^+$ молекулы BH .

В период с 1962 по 1982 гг. в ВИНТИ и ИВТАНе проводилась подготовка и издание другого фундаментального справочника – Термические константы веществ, в котором представлены термодинамические свойства практически всех изученных к тому времени неорганических и простейших органических веществ при стандартной температуре и температурах фазовых переходов. В 10 выпусках этого справочника, состоящего из 16 томов, были приведены сведения о термических константах для примерно 25 000 веществ, данные для которых выбраны на основании 45 000 статей и др. источников. Этот многотомный справочник переиздан в США на английском языке в 1999 г.

По решению Президиума АН СССР от 12 апреля 1984 г. в целях усиления дальнейшего развития работ по систематизации данных о термодинамических свойствах веществ в составе ИВТАН был создан Центр данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ АН СССР (ТЕРМОЦЕНТР).

Функции ТЕРМОЦЕНТРа были возложены на Отдел химической термодинамики ИВТАН.

Работа по переводу первых трех томов справочника Термодинамические свойства индивидуальных веществ на английский язык превратилась в подготовку, по существу, нового четвертого издания. Содержание их было дополнено результатами исследований, выполненных до 1990 года. Три тома этого английского издания опубликованы в США в период с 1989 по 1993 гг.

Постановлением Бюро отделения физико-технических проблем энергетики Российской академии наук от 29 октября 1997 г. в связи с предстоящим в 1998 г. 90-летием В.П. Глушко ТЕРМОЦЕНТРу было присвоено имя академика В.П. Глушко. Так появился Термоцентр им. В.П. Глушко РАН, функции которого возложены на Лабораторию химической термодинамики ИТЭС ОИВТ РАН.

Термоцентр на протяжении всей своей деятельности придавал огромное значение международному сотрудничеству в области систематизации термодинамических данных. Руководители и сотрудники Термоцентра работали в многочисленных рабочих группах и комиссиях Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) и Международ-

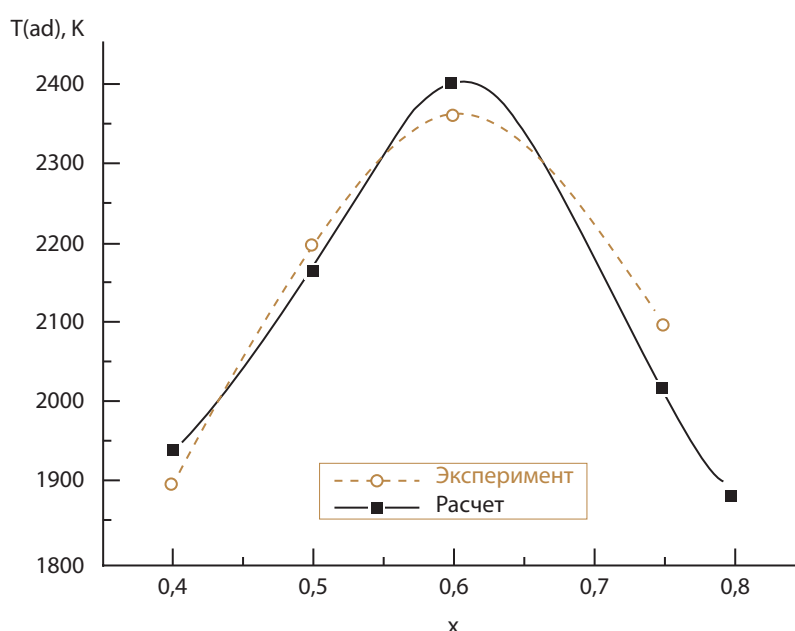


Рис. 13. Зависимость температуры адиабатического горения от состава в СВС-процессе синтеза силицида титана (x – доля кремния в исходном составе)

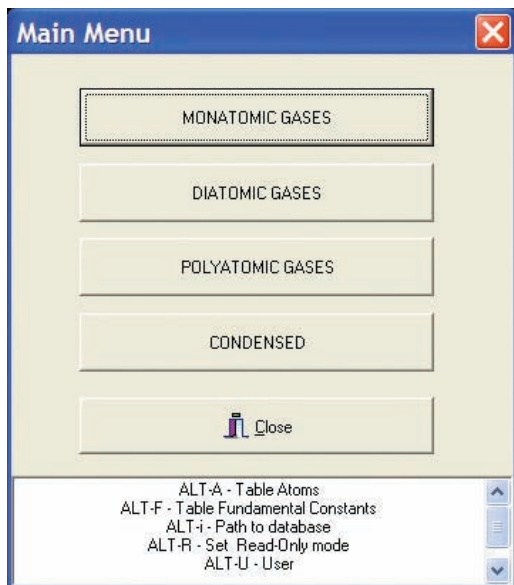


Рис. 14. Главное меню программного комплекса «THERMOTOOL»

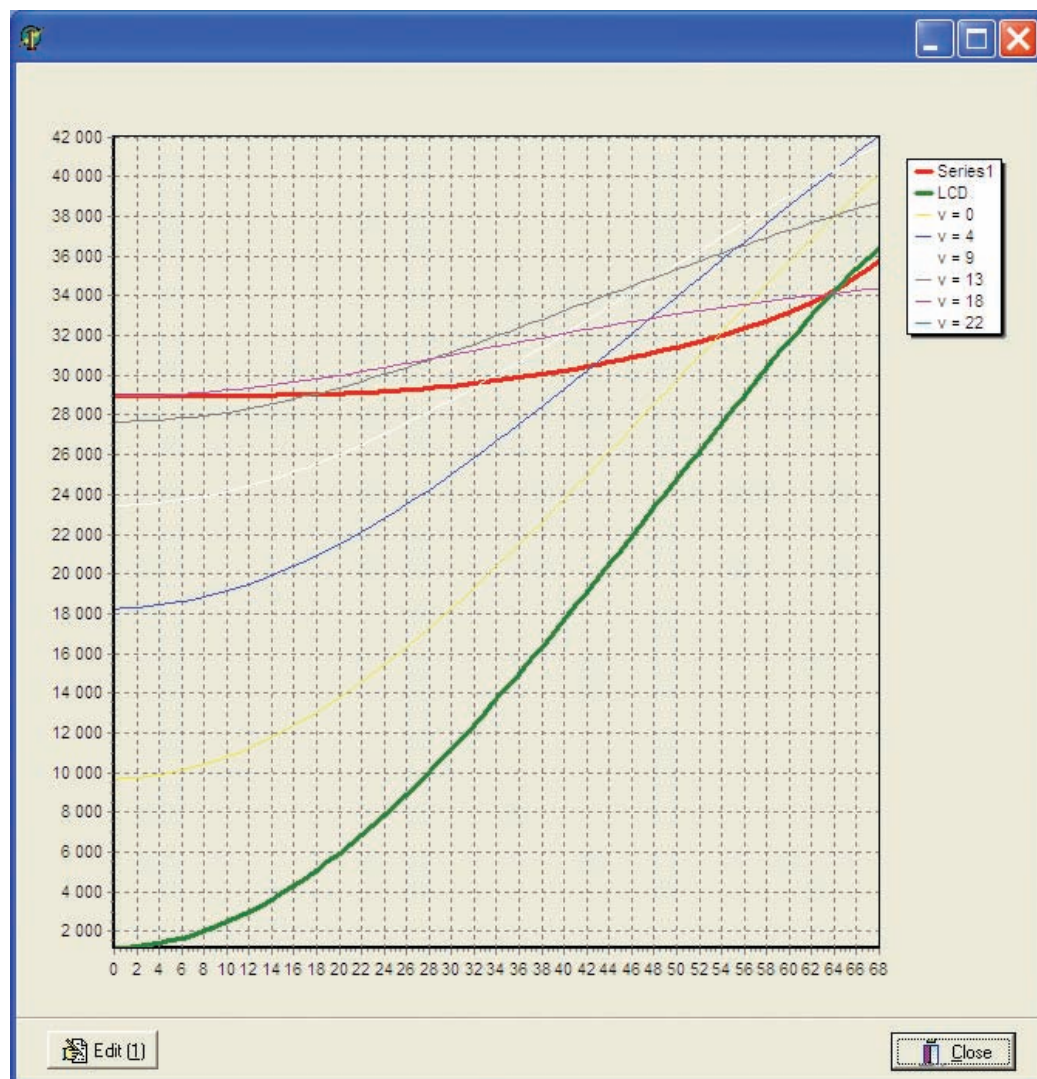


Рис. 15. Экстраполяция колебательно-вращательных уровней основного электронного состояния $X^1\Sigma^+$ молекулы BH

ного комитета по численным данным для науки и техники (CODATA). Постоянно развивались двусторонние связи с ведущими мировыми центрами, такими как Национальный институт стандартов и технологий США (NIST), Термодинамический исследовательский центр Техасского университета (TRC) и Институт трансурановых элементов ФРГ (ITU). В 2010 году ОИВТ РАН в лице Термоцентра был принят в качестве научного члена Европейской научной группы по термодинамическим данным (SGTE).

Работа по систематизации термодинамических данных, начатая под руководством В.П. Глушко, продолжается.

Прежде всего, за последние десять лет удалось создать электронные аналоги опубликованных справочных изданий на базе ИНТЕРНЕТ-технологий. Смысл этой работы состоял, во-первых, в том, что эти издания становились широко доступными, в отличие от книг, которыми располагали далеко не все библиотеки страны и мира. Во-вторых, создание электронных аналогов позволяет, в принципе, ставить задачу развития этих информационных ресурсов, что вообще невозможно для печатных изданий.

Электронное справочное издание «Термические константы веществ» (<http://www.chem.msu.su/rus/tkv>) основано на английском печатном издании (Thermal constants of substances, John Wiley & Sons, Inc. and Begell House, Inc. New York, 1999), в котором были исправлены ошибки и опечатки, допущенные в русском издании. В этой работе самое активное участие приняли ведущие авторы и редакторы печатного издания В.С. Юнгман, Г.А. Бергман и И.В. Вейц.

Электронная версия справочника «Константы двухатомных молекул» (<http://www.iherd.ras.ru/cdmrus>) основана на русском издании книги канадских ученых Нобелевского лауреата Г. Герцберга и его ученика д-ра К.-П. Хьюбера Constants of Diatomic Molecules. В этой книге обобщен и систематизирован огромный экспериментальный материал по исследованию двухатомных молекул, собраны, критически проанализированы и рекомендованы константы более 1000 молекул. При этом анали-

зе использованы около 10000 оригинальных работ. В 1984 году в СССР был опубликован перевод этой книги («Константы двухатомных молекул» («КДМ»), М., изд. «Мир», 1984), существенно дополненный И.В. Вейц по части количества рассмотренных молекул (их количество возросло почти до 1100) и по цитируемой библиографии (добавлено более 2100 ссылок). Ведущие разработчики электронной версии справочника Е.А. Шенявская, И.В. Вейц, А.Н. Куликов и П.Р. Левашов (программное обеспечение).

В настоящее время сотрудниками Термоцентра им. В.П. Глушко (руководитель – доктор химических наук В.С. Иориш) совместно с сотрудниками химического факультета МГУ закончена подготовка электронного ИНТЕРНЕТ-издания пятого тома справочника «Термодинамические свойства индивидуальных веществ», который включает свыше 200 соединений Zn, Cu, Fe, Co и Ni и подготовлены две главы шестого тома, включающей более 100 соединений Mn и Cr (<http://www.chem.msu.su/rus/tsiv/>).

II. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЙ ЦЕНТР: БАЗЫ ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

ЗАДАЧИ И НАПРАВЛЕНИЯ РАБОТЫ ЦЕНТРА

К началу 70-х годов прошлого века резко возрос объем исследований теплофизических свойств веществ и материалов, что определялось интенсивным развитием атомной и ракетной техники, передовых направлений энергетики и т.д. Существенное увеличение количества используемых и исследуемых веществ, расширение диапазона рабочих параметров, постоянный спрос на достоверные численные данные по свойствам – выдвинули в числе приоритетных задач информационное обеспечение науки и промышленности данными по теплофизическим свойствам. Для решения возникших проблем в 1973 г. в Институте

высоких температур АН был создан Научно-информационный центр по теплофизическим свойствам чистых веществ (Теплофизический Центр, ТФЦ). Решение о создании ТФЦ было принято президиумом АН при поддержке национального комитета по численным данным (CODATA). С апреля 1974 г. ТФЦ приобретает статус общегосударственного научно-информационного центра по данной тематике.

Перед Теплофизическим Центром (ТФЦ) были поставлены следующие задачи:

- создание компьютерных систем хранения и обработки теплофизических данных
- обработка и анализ новых данных по теплофизическим свойствам
- оценка и прогнозирование данных расчетно-теоретическими методами
- информационное обслуживание ор-

ганизаций и предприятий данными по теплофизическим свойствам веществ и материалов и издание информационных материалов.

Научным руководителем Центра был член-корр. РАН **Э.Э. Шпильрайн**, которому и принадлежала идея его создания в структуре ИВТАН. Первым заведующим ТФЦ был д.т.н. К.А. Якимович. В последующие годы Центром руководили к.х.н. В.Ф. Байбуз (с 1984 по 2001), к.ф.-м.н. В.Ю. Цицерман (с 2001 по 2007), д.ф.-м.н. Г.А. Кобзев (с 2007 по наст. время).

Специфика работы Центра – сочетание работ по компиляции данных и созданию обширных фондов с расчетно-аналитической деятельностью, позволяющей оценить свойства неизученных веществ и систем сложного состава. При создании ТФЦ были сформир-



*Э.Э. Шпильрайн
Научный руководитель ТФЦ
член-корр. РАН*



*Якимович Константин Аркадьевич
д.т.н. - заведующий ТФЦ
с 1973 по 1984 годы*



*Байбуз Виктор Феодосеевич
к.х.н. - заведующий ТФЦ
с 1984 по 2001 годы.*



*Цицерман Владимир Юрьевич
к.ф.м.н. - заведующий ТФЦ
с 2001 по 2007 годы*

рованы две научные группы. Первая из них (рук. к.т.н. М.С. Трахтенгерц) занималась разработкой и поддержкой компьютерных систем хранения данных, вторая (рук. д.т.н. Л.Р. Фокин) – анализом и подготовкой справочных данных. Теоретические и расчетные исследования выполнялись как по отдельным заказам, так и в рамках различных проектов. За годы своего существования специалистами Центра были выполнены исследования свойств щелочных металлов и их соединений, различных, преимущественно тугоплавких, конструкционных материалов, некоторых специальных рабочих тел. Выполнены многочисленные договорные работы по свойствам реагирующих систем: плазмы, продуктов сгорания, ассоциированных соединений.

С 1997 – 1998 гг. ТФЦ перешел на активное использование электронных документов и сетевых технологий. Работа с электронными документами позволила компенсировать сокращение ресурсов, выделяемых ранее для сложной технологии обработки новых поступлений. Использование **новых информационных технологий** и их адаптация к задачам теплофизики и энергетики становится одним из основных направлений деятельности ТФЦ.

Применительно к задачам сбора библиографических данных тематика работ Центра была ограничена рядом критериев: чистые

(однокомпонентные) вещества; преимущественный выбор неорганических веществ, включая нестехиометрические соединения; сужение круга органических соединений веществами, содержащими группы не более, чем из двух атомов углерода, простейшими углеводородами, фреонами и рядом других категорий, регламентированных в документе [1]; независимость свойств от способа получения и метода обработки. Тем самым, указанные границы исключали все виды растворов, смесей, материалов, большинство органических веществ и т.п. Однако, подобные ограничения накладывались только на библиографический фонд, учитывая объективную необходимость сузить поток исходных данных, подлежащих обработке и вводу в компьютер. Выбор объектов для аналитической деятельности определялся иными критериями – актуальностью научной задачи, наличием запросов и т.п. Поэтому в числе изучаемых веществ, данные по которым на разных этапах публиковались или передавались для практического использования, рассматривались растворы, плазма, продукты сгорания, конструкционные материалы и прочие объекты. На последующих этапах были разработаны компьютерные технологии, позволяющие работать именно с материалами, то есть объектами, свойства которых зависят уже от предыстории и внешних воздействий (пленки, кластеры, наноструктуры и т.п.).

Соответствуя своему названию, ТФЦ собирает и оценивает данные по широкому комплексу теплофизических свойств, а также по атомно-молекулярным характеристикам, которые используются в теплофизике, например, данным по межмолекулярному потенциалу, параметрам кристаллической решетки и т.п. Детальный тезаурус свойств и понятий очерчен в документах, разработанных в начальный период работы [1, 2]. Далее мы последовательно рассмотрим отдельные стороны в деятельности Центра.



*Кобзев Георгий Анатольевич,
д.ф.-м.н., проф. - заведующий ТФЦ
с 2007 года по настоящее время*

БАЗЫ ДАННЫХ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

С первых дней существования Центра основным направлением работы стала компьютеризация фондов первичных (экспериментальных или рассчитанных из первых принципов) и справочных данных, обеспечивающая задачи их поиска, обработки и распространения. На рис. 1 показаны электронные ресурсы и технологии, разработанные и поддерживаемые Центром.

Развитие технологий шло параллельно со сменой ЭВМ, внедряемых в стране. Первоначальный вариант обработки информации с помощью ЭВМ базировался на трехадресной машине БЭСМ-4, а в качестве программного обеспечения использовалась система АСИОР, в дальнейшем переведенная на машину БЭСМ-6. Смена парка вычислительной техники на ЭВМ серии ЕС вынудила модернизировать программное обеспечение БД при сохранении накопленных данных (около 60 тысяч записей). К этому времени в мире было создано несколько СУБД (систем управления БД), из которых наиболее подходящей была признана система CDS/ISIS, разработанная ЮНЕСКО для хранения библиографической и документальной информации. В дальнейшем ЮНЕСКО подгото-

вил версию ISIS для персонального компьютера, что и позволило оформить окончательную версию БД, получившую название ТЕРМАЛЬ, которая по сей день является основной и наиболее масштабной из БД Центра. Все работы по модернизации программного обеспечения, завершившиеся созданием БД ТЕРМАЛЬ, проводились М.С. Трахтенгерцем.

Библиографическая БД ТЕРМАЛЬ предназначена для хранения сведений о публикациях по теплофизическим и связанными с ними механическими, электрическими, оптическими свойствами неорганических и простейших органических веществ. ТЕРМАЛЬ построена на основе СУБД ISIS; ее преимущества: свободное распространение; малые требования к компьютерным ресурсам; эффективный механизм управления записями произвольной длины; использование подполей для эффективного кодирования информации; использование формата ISO-2709, являющегося международным стандартом обмена данными. Записи в БД содержат развернутую библиографическую информацию, реферат и элементы фактографических данных (численные константы) для индивидуальных соединений. Для поиска веществ разработана специальная система кодирования, отражающая элементный состав и структуру соединения. Перечень свойств, индексируемых в БД, включает,



Рис. 1. Информационные ресурсы и технологии Центра

прежде всего, термодинамические и транспортные свойства веществ, механические, оптические и электрические свойства, а также микроскопические характеристики строения и взаимодействия молекул, используемые при расчетах теплофизических свойств. Специально для системы ТЕРМАЛЬ разработан тезаурус, включающий около 270 понятий, характеризующих свойства и состояния веществ. Он используется для индексирования и составления специализированных рефератов отобранных работ из около 500 периодических и продолжающихся изданий, а также сборников научных работ, трудов конференций, монографий, отчетов и т.д. Система кодирования и тезаурус, составляющие основу лингвистического обеспечения ТЕРМАЛЬ, были разработаны в первые годы существования Центра (С.Л. Краевский, В.Г. Швальб) [1, 2]. Экспертная группа, в состав которой входили С.С. Богданова, В.М. Гефтер, Е.А. Горгораки, В.Р. Лебедева, Т.И. Пелецкая, В.Г. Швальб (руководитель группы), систематически изучала новые отечественные и зарубежные издания, поступающие в фонды ГПНТБ и ВИНТИ. Ее задачей было выделить публикации с данными по свойствам, которые соответствовали тематике Центра, и подготовить для ввода в БД реферат с закодированными данными, определяющими классы веществ и свойств. Инженерная группа (Е.Н. Комиссарова, Е.В. Тимофеева) занималась вводом рефератов, что на машинах старого образца (ЕС, БЭСМ-6) представляло собой достаточно трудоемкую операцию.

К настоящему времени в фондах ТЕРМАЛЬ содержится около 80 тысяч документов, отражающих публикации в отечественной литературе с 1968 и иностранной – с 1973 года. Поисковые возможности БД, помимо традиционного поиска по библиографическим признакам, позволяют отбирать документы по формуле или классу соединения, по типу физических свойств, интервалу параметров, фазе и т.п.

Развитие Интернет позволило существенно изменить технологию [3]. Последняя версия БД заполняется с преимущественным использованием электронных документов:

HTML – документов, отражающих содержание выпускаемых журналов, записей из электронных РЖ ВИНТИ и журнальных статей в PDF-формате. Новая технология позволяет вести мониторинг широкого круга источников при минимальных затратах времени и трудовых ресурсов. Из электронного документа извлекаются библиографические сведения, а также данные по веществам и свойствам. Работа экспертов сводится к индексированию документа и преобразованию его в формат БД.

Информационно-аналитическая система ЭПИДИФ предназначена для анализа и расчетов транспортных свойств чистых газов и газовых смесей в рамках молекулярно-кинетической теории. Разработана в 90-е годы Л.Р. Фокиным, В.Н. Поповым и А.Н. Калашниковым. Включает: внутреннюю библиографическую БД объемом около 2000 документов; блок статистической обработки опытных данных о транспортных свойствах газов и смесей на основе соотношений молекулярно-кинетической теории и трехпараметрических потенциалов Леннарда-Джонса $m-6$ с варьируемой жесткостью отталкивательной ветви; вычислительный модуль расчета транспортных свойств, а также экспертно-статистической оценки доверительных погрешностей справочных данных. Сочетание процедур, превращающих набор разрозненных фактов (опытные данные, выбор моделей, априорные оценки параметров и погрешностей) в систему справочных данных, включающих экспертно-статистические оценки их доверительных погрешностей, позволяют рассматривать базу данных ЭПИДИФ в качестве базы знаний.

Электронный справочник по свойствам веществ для теплоэнергетики [4]. Содержит весь комплекс теплофизических свойств и в достаточно широком диапазоне параметров, но для ограниченного круга соединений: технически важных газов. Разработан в рамках ФЦП «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997 – 2000 годы».

Справочник содержит табличные данные по группе технически важных веществ вместе с текстами, поясняющими выбор и до-

стоверность справочных данных. Включены вода и водяной пар, щелочные металлы и ртуть, фреоны, воздух и его компоненты (азот и кислород), двуокись углерода. Наряду с главами по свойствам конкретных веществ, справочник содержит две методические главы: «Теплофизические свойства веществ: представление данных, методы оценки, справочная литература и базы данных» и «Энергетическое топливо и продукты сгорания». Тексты глав и табличный материал подготовлены ведущими специалистами ИВТ РАН и МЭИ. Преимущества ЭС в сравнении с традиционным: наличие вычислительных модулей; включение HTML-документов и электронных таблиц; отсутствие ограничений на объем материала при возможности постоянного обновления. Формат PDF обеспечивает привычный вид книжной страницы при одновременной поддержке гипертекстовой структуры с подключением исполняемых exe-файлов, электронных таблиц и HTML-документов. Текущая версия справочника доступна для скачивания с Портала www.thermophysics.ru

Новые информационные технологии позволяют резко расширить возможности традиционных БД, интегрируя средства хранения и распространения библиографических и численных данных с вычислительными модулями, и обеспечивают работу с объектами сложной природы (кластеры, наноструктуры, конструкционные и функциональные материалы).

Информационный триптих теплофизических свойств... [проект РФФИ N02-07-90138, см. табл. 1] обеспечивает интеграцию ранее разработанных продуктов с использованием WEB-технологий. Разработанная система размещена на впервые созданном теплофизическом портале THERMOPHYSICS.RU. В качестве автономных продуктов включает описанные выше ЭПИДИФ, ЭС, а также ранее созданный в печатном виде «Путеводитель по теплофизическим ресурсам ИНТЕРНЕТ» [5], аналог библиографической БД.

Интеграция системы обеспечена: размещением трех основных продуктов (ЭПИДИФ, ЭС и Путеводитель) на тематическом Портале; сопряжением основных звеньев в поставке

информации (библиографических БД; ЭС как средства хранения фактографических данных; базы знаний ЭПИДИФ); объединением неоднородных ресурсов (PDF, HTML, XLS и др. файлов), исполняемых программ и БД; общей WEB-технологией проектирования и поддержки сетевых информационных систем. При поддержке MySQL размещены на сайте также три тематически ориентированные БД: фактографическая БД с параметрами межмолекулярных потенциалов; библиографическая БД по источникам данных; библиографическая БД Путеводителя по теплофизическим ресурсам сети. Созданная система включает вычислительные модули, запускаемые по запросу пользователя – программы расчета теплофизических свойств, входящие в состав ЭС и программу расчета транспортных свойств и их погрешностей для газовых смесей, составляющую основу системы ЭПИДИФ. Система Триптих описана на сайте ТФЦ www.thermophysics.ru/triptych/

Принципы и технологии построения теплофизических баз данных... [проект РФФИ N05-08-18231, см. табл. 2]. Разработаны методы построения теплофизических баз данных (БД) широкого профиля, способных к настройке на произвольную предметную область с характерной для нее спецификой веществ и/или атомно-молекулярных структур. Требования гибкой подстройки БД к предметной области обусловлены: многообразием веществ и материалов, для которых создаются справочные данные; накоплением данных для таких объектов как кластеры, наноструктуры, фуллерены; проявлением в свойствах вещества влияния среды, геометрии, «предыстории» образца, неравновесности процесса.

Новая технология преодолевает ограничения, присущие традиционной организации теплофизических БД: жесткая ориентация на определенный класс веществ; простота и однозначность их идентификации (по химической формуле или наименованию); строго определенный перечень свойств; фиксированная логическая структура записи (как правило, таблица численных значений заранее предписанной формы). Сформулированы принципы

построения БД широкого профиля: учет полноты факторов при идентификации вещества; возможность вариации логической структуры данных; хранение данных различного формата (численные, текстовые, графические) и генезиса (экспериментальные, критически оцененные, расчетные). Разработана типовая структура данных, обладающая достаточной общностью для хранения численных данных о свойствах широкого круга веществ, материалов и/или атомно-молекулярных структур. Новая технология позволяет эксперту, ответственному за проектирование и наполнение БД, формировать логическую структуру данных для широкого круга объектов с возможностью настройки на произвольную предметную область. Компьютерная технология использует свободно распространяемую объектно-реляционную БД PostgreSQL, нашедшую широкое применение в ряде научно-технических проектов. Проблемы использования новой технологии описаны в работах [6–7]. На ее основе разработана БД по свойствам водородпоглощающих материалов (www.thermophysics.ru/hydrdb) и начата разработка информационной системы

по наноструктурам в рамках нового проекта: **Теплофизические и физико-химические свойства наноматериалов. Создание фонда справочных данных по свойствам наноструктур, методам получения и применению** [проект РФФИ N10–08–00623, см. табл. 1].

Содержание проекта, начатого в 2010 году, систематизация справочных данных по теплофизическим свойствам углерода, углеродных структур и материалов. Интерес к углероду как объекту исследований обусловлен многочисленными приложениями в разных сферах, включая энергетику. Многообразие свойств наноматериалов и связанная с этим изменчивость структуры данных послужила основанием использовать технологию, включающую методы проектирования БД широкого профиля [проект РФФИ N05–08–18231, см. табл. 1]. Предполагается объединить в рамках единой информационной системы совокупность численных данных для множества разнородных объектов (структур, фаз, материалов), образованных на основе углерода. К перечню изучаемых объектов отнесены как макроскопические формы углерода (алмаз, графит, углеродные материалы и т.п.), так и атомно-молекулярные

Табл. 1. Проекты РФФИ по развитию новых технологий хранения теплофизических данных

Годы выполнения	Название проекта	Номер проекта
2002 – 2004	Информационный триптих теплофизических свойств веществ: путеводитель в Интернете, база знаний и электронный справочник	Грант РФФИ 02–07–90138. Рук. Г.А. Кобзев, Л.Р. Фокин
2005 – 2007	Принципы и технологии построения теплофизических баз данных с учетом многообразия факторов, определяющих свойства веществ и материалов	Грант РФФИ 05–08–18231. Рук. Г.А. Кобзев.
2010 – 2012	Теплофизические и физико-химические свойства наноматериалов. Создание фонда справочных данных по свойствам наноструктур, методам получения и применению	Грант РФФИ 10–08–00623. Рук. Г.А. Кобзев.

формы и наноструктуры. Эффективность новых принципов организации БД обусловлена широчайшим многообразием аллотропных форм и наноструктур на базе углерода, а также зависимостью номенклатуры свойств от разновидности изучаемого наноматериала или наноструктуры.

АНАЛИЗ И ОБОБЩЕНИЕ ИНФОРМАЦИИ, ПОДГОТОВКА СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ

Аналитическая деятельность в работе Центра следовала в русле сложившегося в Институте направления исследований: обобщение больших массивов разнородных данных по теплофизическим свойствам веществ. Круг соединений, выбранных Центром для подготовки справочных данных, естественно был заметен уже того, который очерчен при заполнении библиографической БД. В основном, он определялся планом научных работ Института и запросами промышленности. В частности, большой объем справочных данных был получен для щелочных металлов, продуктов сгорания, компонентов воздуха, гидрида лития, реакторных материалов и ряда других систем. Основной продукт: нормативные документы, статьи в журналах, монографии и т.п. Значительная часть работ выполнена в рамках проектов РФФИ и Международного научно-технического Центра (табл. 2).

Методика подготовки справочных данных. Сложность задач, связанных с обработкой больших объемов прецизионной теплофизической информации, потребовала развития новой методики, включающей как общие рекомендации, так и процедуры определения параметров и их погрешностей.

Методика аккумулирует мировой опыт подготовки данных по фундаментальным константам и атомным весам, а также опыт ТЕРМОЦЕНТРА им. В.П. Глушко, накопленный при подготовке фундаментальных термодинамических справочников. В то же время, можно выделить ряд особенностей,

характерных именно для теплофизических данных: преобладают не измерения в отдельных точках, а определение функциональных зависимостей в пространстве 1–2 переменных для чистых веществ, и большего числа для смесей; существуют строгие соотношения, связывающие значения различных функций (например, дифференциальные соотношения термодинамики, аппарат молекулярно-кинетической теории); характер зависимостей должен быть согласован с физическими моделями, которые определяют асимптотическое поведение свойств, знак и порядок величины многих параметров. Новая методика, учитывающая роль этих факторов, легла в основу специального документа ГСССД [8]. Документ предназначен для разработчиков таблиц аттестуемых данных и методик их определения. В нем сформулированы основные требования к исходным опытным данным, способам их анализа и обобщения, приведена схема сравнения предъявляемых и выполненных требований, обеспечивающих уверенное определение справочных данных, сопровождаемое корректной оценкой их погрешности. Основные положения методики включают: анализ и согласование физически разнородных данных (например, термических и калорических свойств, данных по вязкости и вириальным коэффициентам и т.п.); статистическую процедуру обработки разнородных данных в рамках весового нелинейного МНК; использование вариационно-ковариационной матрицы оценок параметров моделей в качестве базы для оценки погрешностей вычисляемых функций; получение согласованных оценок не только свойств, но и погрешностей всех функций. Развитая в ТФЦ методика совместной обработки разнородных данных и ее конкретная реализация отражены в ряде работ [8–9]. Ее эффективность проявляется как в надежном определении численных значений свойств и погрешностей, так и в предсказательной способности – возможности выявить недостоверность отдельных наборов данных, ранее считавшихся достоверными. Так были вскрыты систематические погрешности в PVT-данных Achener et al для Rb, завыше-

ние данных Кестина по вязкости атмосферных газов в области температур 300–400°C.

В табл. 3 указаны объекты применения указанной методики. Большинство оригинальных результатов получено для разреженных газов, где применима строгая модель для вычисления равновесных и транспортных свойств, молекулярно-кинетическая теория. На ее основе при обработке разнородных данных удается восстановить параметры межчастичного потенциала, что позволяет предсказывать функциональные зависимости свойств (ВВК, вязкости, коэффициентов диффузии и т.д.) в широком интервале температур. Более того, в рамках указанного подхода удается восстановить параметры потенциалов взаимодействия пары частиц разного сорта

(например, H_2-N_2), что резко повышает точность воспроизведения данных для смесей, например, продуктов сгорания.

Монографии, подготовленные в ТФЦ.

В числе справочных материалов, подготовленных за долгие годы работы ТФЦ, можно также указать две монографии [10, 11]. Первая из них посвящается гидриду лития, который рассматривается как удобный материал для нейтронной защиты в реакторах. В монографии приведена система справочных данных по теплофизическим свойствам LiH, LiD, LiT и их растворам с литием при высокой температуре. В числе свойств рассматриваются плотность, калорические функции в твердой и жидкой фазах, давление и состав паровой фазы на линии равновесия, механические и транспортные

Табл. 2. Выполненные в ТФЦ проекты, посвященные обобщению теплофизических данных

Годы выполнения	Название проекта	Номер проекта	Соисполнитель
2005 - 2007	Разработка базы данных по теплофизическим свойствам кориума	Проект МНТЦ N3078. Рук. Г.А. Кобзев	Институт безопасного развития атомной энергетики РАН
2005 - 2008	Создание расширенной системы данных о потенциалах межатомных и межмолекулярных взаимодействий для обеспечения расчетов транспортных свойств разреженных газов и газовых смесей.	Грант РФФИ 05-08-33539. Рук. Л.Р. Фокин	МГУ
2006 - 2009	Анализ и обобщение данных о коэффициентах диффузии и термодиффузии бинарных газовых смесей, включающих полярные компоненты.	Грант РФФИ 06-08-81020 (Бел а, 2006). Рук. Л.Р. Фокин	НАН республики Беларусь
2008 - 2010	Потенциалы взаимодействия, коэффициенты диффузии и термодиффузии процессов выращивания полупроводниковых и металлических элементов методом водородного восстановления и термической диссоциации исходных веществ в газовой фазе.	Грант РФФИ 08-08-90024 (Бел а, 2008). Рук. Л.Р. Фокин	НАН республики Беларусь

свойства. Выполнено обобщение доступных на тот период данных, а также приведены результаты собственных расчетно–теоретических исследований. Включены подробные таблицы теплофизических свойств соединений лития с водородом и его изотопами, а также растворов этих соединений с литием.

Вторая из монографий [11] посвящена свойствам воды в условиях, близких к нормальным, то есть при атмосферном давлении и температурах от 0 до 100°C. Эти данные необходимы во всех приложениях, где воду рассматривают как образцовое вещество: для градуировки установок и устройств, прецизионных измерений объема, при создании метрологических эталонов. Для ограниченного диапазона параметров в монографии собраны высокоточные данные по всему комплексу термодинамических и транспортных свойств, представленные в виде табличных и аналитических зависимостей от температуры. Монография предоставляет пользователю нормативные данные для наиболее важного на практике объекта, не прибегая к использованию громоздких таблиц и международных уравнений для расчета свойств воды и водяного пара во всем диапазоне параметров.

Фонд справочных данных по теплофизическим свойствам кориума и его компонентов. Работа выполнялась в рамках Проекта МНТЦ по заказу Комиссариата по атомной энергетике Франции (см. табл. 2). Цель Проекта – создание БД по критически оцененным свойствам кориума и его компонентов, необходимых при моделировании аварий и оценке безопасности атомной энергетике. Работа включала создание системы справочных данных по комплексу теплофизических свойств (плотность, тепло- и температуропроводность, излучательная способность, вязкость, поверхностное натяжение) компонентов кориума и методы предсказания свойств расплава, включающего компоненты ядерного топлива, управляющих стержней, оболочек ТВЭЛа, сталей, бетона и т.д. Подготовлена система справочных данных по теплофизическим свойствам двадцати компонентов кориума: пяти металлов (U, Ni, Zr,

Fe, Cr) и пятнадцати окислов (UO_2 , U_3O_8 , U_4O_9 , NiO , ZrO_2 , Cr_2O_3 , FeOx , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , CaO , MgO , SiO_2 , HfO_2 , CeO_2). Для типового кориума, в качестве которого рассматривался трехкомпонентный расплав UO_2 , ZrO_2 , Zr, разработана система полуэмпирических моделей (корреляций), обеспечивающих оценки основных характеристик (плотность, вязкость, поверхностное натяжение, теплопроводность) в зависимости от температуры и состава. В соответствии с требованием Комиссариата по атомной энергии Франции, комплекс работ был завершен обзором современного состояния данных по теплофизическим характеристикам, а также оценкой и рекомендациями по выбору теплофизических характеристик компонентов и смесей, выявлением областей недостатка знаний и разработкой предложений по проведению измерений.

ИНФОРМАЦИОННЫЙ СЕРВИС: РАСПРОСТРАНЕНИЕ ДАННЫХ И СВЯЗЬ С ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ

Как и любая информационная служба, ТФЦ постоянно и активно занимался распространением накопленных или полученных данных. Конкретные формы этой активности менялись со временем в зависимости от ресурсных и технических возможностей, запросов промышленности, актуальности тех или иных проблем.

На протяжении 1976–1992 гг. Центр выпускал периодическое издание «Обзоры по теплофизическим свойствам веществ», рис. 2. Всего было издано 98 выпусков по 6 выпусков в год. В качестве издательской базы использовался комбинат ВИНТИ, всю организационную работу по взаимодействию с авторами и издательством осуществляла сотрудник ТФЦ В.А. Воскресенская. Каждый из выпусков включал один или два обзора по различным аспектам теплофизической науки: РВТ свойства и уравнения состояния, термодинамические данные, транспортные свойства веществ, экспериментальные методы и обработка данных, вопросы статистической тер-

модинамики и т.п. В соответствии с основной концепцией Центра, тематика большинства обзоров касалась свойств индивидуальных неорганических веществ: технически важных газов и жидкостей, металлов, окислов и т.д. Однако, часть обзоров с учетом возросшего спроса на данные, была посвящена свойствам систем сложного состава: плазмы, химически реагирующих веществ, электролитов, жидких кристаллов, солевых эвтектик и др. Представление о круге вопросов, охватываемых в «Обзорах...», дают названия нескольких выпусков, приведенные в табл. 4. Среди авторов ведущие ученые из многих городов страны, так что фактически издание «Обзоров...» в то время выполняло функцию координирующего органа. Их выпуск прекратился в 1992 года на 98 выпуске из-за финансовых трудностей. В последнем выпуске представлен также список всех опубликованных обзоров.

К счастью, примерно в этот же период внедрение ИНТЕРНЕТа предоставило новые технические возможности для научной печати с гораздо меньшими затратами. Новой формой издания научно-технической информации является размещаемый в сети ПОРТАЛ. Под этим термином понимается сайт, который усилиями своих создателей отбирает, описывает и рекомендует поль-

зователям ресурсы для выбранной предметной области, размещает большое число собственных общедоступных ресурсов и предлагает различные WEB-сервисы, чтобы обеспечивать профессиональные потребности пользователей. ТФЦ создал и поддерживает два информационно-образовательных портала:

Теплофизический портал (www.thermophysics.ru) и **Водородная энергетика, новые и возобновляемые источники энергии** (www.renewables.ru). На рис. 3 и 4 показаны представленные на них тематические разделы. Поскольку Порталы создавались в рамках целевых программ по сотрудничеству фундаментальной науки и высшей школы, конкретный выбор тем, ресурсов и сервисов ориентирован на подготовку специалистов по теплофизике и нетрадиционной энергетике, соответствуя традициям преподавания в МЭИ. Статистика посещаемости порталов и обращения пользователей показывают их востребованность широким кругом специалистов и учащихся. Разработку и администрирование обоих порталов осуществлял А.О. Еркimbaев.

Работы по запросам отраслевой науки и промышленности. На всех этапах научно-методическая работа Центра сопровождалась выполнением отдельных заказов различных предприятий и организаций на поставку теплофизических данных. В зависимости от интересов заказчика, предоставляемая информация выдавалась в виде библиографии, фактографических данных или аналитических исследований.

Библиографическое обслуживание проводилось, как правило, с использованием ресурсов БД ТЕРМАЛЬ, когда пользователь, указав перечень веществ, свойств и диапазон параметров, получал список публикаций с подробными рефератами и возможностью заказать ксерокопию. Более детальные запросы требовали выдачи фактографических данных, обычно в виде таблиц численных данных. Из множества примеров таких заказов, укажем два наиболее типичных, потребовавших к тому же работы целой группы сотрудников. Одним из первых поступил заказ корпорации «ЭНЕРГИЯ» на под-

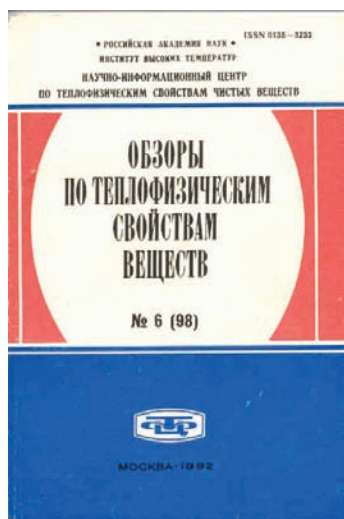


Рис. 2. Периодическое издание «Обзоры по теплофизическим свойствам веществ»

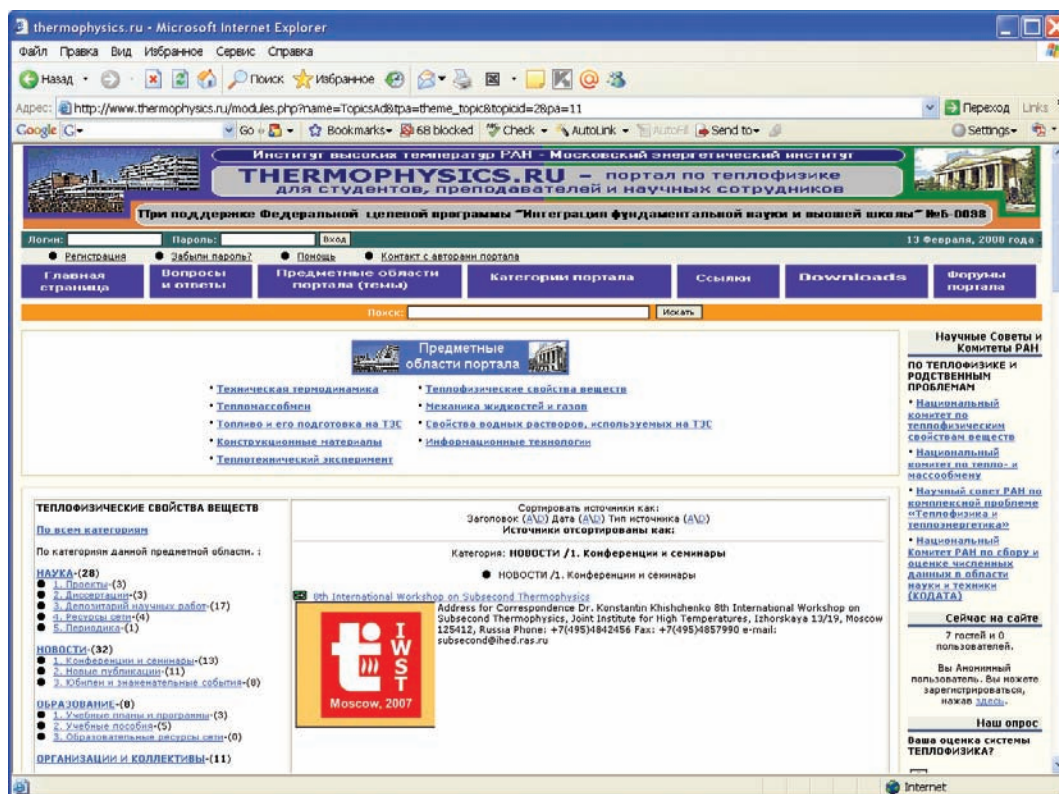


Рис. 3. Главная страница Теплофизического портала www.thermophysics.ru.
На странице перечислены тематические разделы Портала

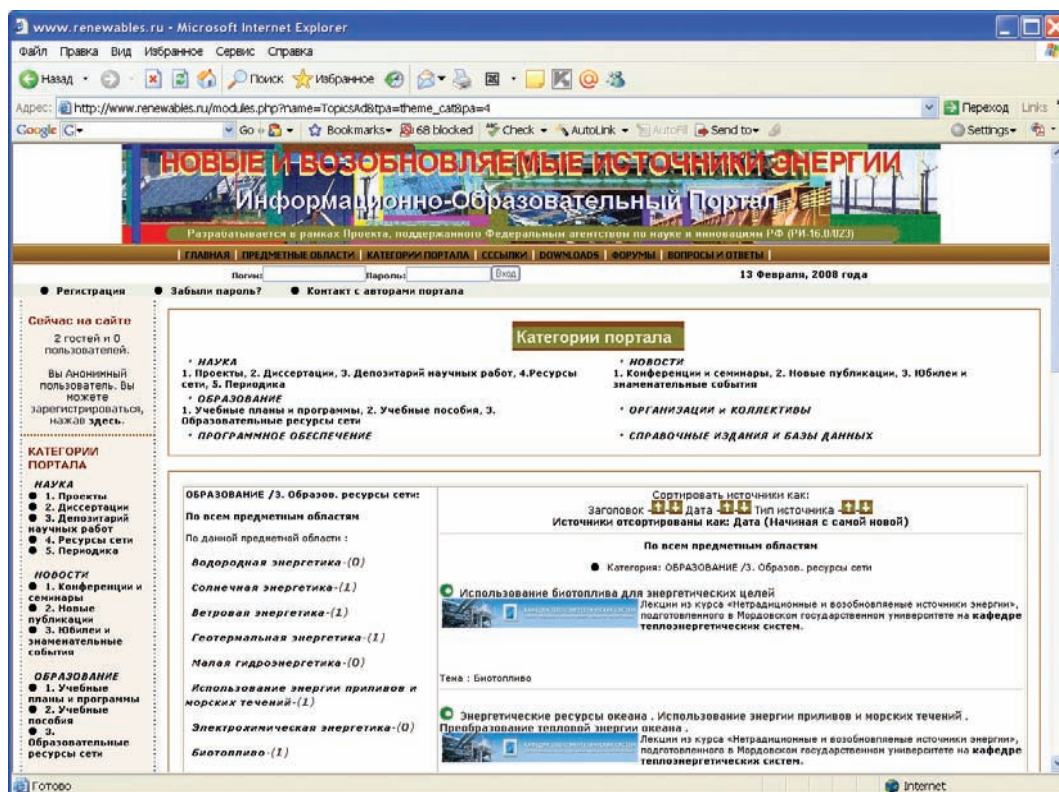


Рис. 4. Главная страница Портала по новым и возобновляемым источникам энергии www.renewables.ru. На странице перечислены тематические разделы Портала

Табл. 3. Использование в ТФЦ оригинальной методологии совместной обработки разнородных данных

Щелочные металлы	Компоненты воздуха (O ₂ , N ₂ , CO ₂)			Водяной пар	
(уравнение состояния Na, K, Cs, Rb)	Потенциал взаимодействия			Потенциал взаимодействия	
	ВВК	вязкость	тепло–прово–дность	вязкость	коэффициент самодиффузии
Продукты сгорания органических топлив (основные компоненты H ₂ O, N ₂ , O ₂ , CO, CO ₂ , Ar, H ₂)					
Индивидуальные компоненты			Бинарные смеси		
вязкость	коэффициент самодиффузии		вязкость	коэффициент бинарной диффузии	коэффициент термодиффузии
Квазисферические молекулы (CH ₄ , CF ₄ , CCl ₄ , C(CH ₃) ₄ , SiCl ₄ , Si(CH ₃) ₄ , SF ₆ , MoF ₆ , WF ₆)					
Параметры потенциалов взаимодействия		ВВК		Вязкость	
Смеси полярных и неполярных молекул (H ₂ O–N ₂ , H ₂ O–O ₂ , H ₂ O–CO ₂ , H ₂ O–H ₂) – совместный российско–белорусский исследовательский проект РФФИ [проект 06–08–81020 Бел а, см. табл. 2].					
Параметры потенциалов взаимодействия		Коэффициенты диффузии		Коэффициенты термодиффузии	
Водородсодержащие смеси (H ₂ в смесях с квазисферическими молекулами и компонентами воздуха) – совместный российско–белорусский исследовательский проект РФФИ [проект 08–08–90024 Бел а, см. табл. 2].					

готовку справочных данных по плотности жидких ракетных топлив. Всего было рассмотрено 46 топлив, для каждого из которых проделан анализ доступных экспериментальных данных и выбраны рекомендуемые. Соответствующий материал в виде отдельного параграфа вошел в X том справочника Алемасова [12]. Большой фронт работ был выполнен в 70-е годы для атомной энергетики страны. Заказ, поступивший от ГНЦ РФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского,

потребовал создания фонда рекомендуемых данных для основных и перспективных теплоносителей, в число которых были включены: вода и водяной пар, щелочные металлы (Na, K, Cs, система Na-K), газовые теплоносители (H_2 , He, CO_2 , воздух). Большой объем работы потребовал от ТФЦ создания кооперации с рядом вузовских кафедр: МЭИ, МАИ, МИФИ. Выполненная работа легла в основу нормативного документа, выпущенного ФЭИ для

отрасли [13], а также нормативного документа МАГАТЭ [14], который содержал рекомендованные данные для газовых теплоносителей.

С рядом организаций, изучающих процессы в высокотемпературных установках, работы не ограничивались предоставлением теплофизических данных, а требовали постановки специальных расчетно-теоретических исследований. Их целью было моделирование рабочего процесса, совмещенное с расчетом состава и свойств рабочего тела. В ходе этих работ были предложены новые формы уравнений состояния сильно сжатых газовых смесей и предложены эффективные методы расчета химического равновесия. Основная часть проведенных исследований представлена в работах [15–17].

СОВРЕМЕННЫЙ ЭТАП И ПЕРСПЕКТИВЫ

Естественно, что почти за 40 лет существования Центра его структура и отдельные задачи менялись при сохранении основной тематической линии: сбор, анализ и прогно-

зирование данных по свойствам. В настоящее время он входит в состав ИФТПЭ ОИВТ РАН, официально называется **«Теплофизический центр данных о свойствах важных для энергетики веществ и материалов»** и включает три лаборатории: кластеров и наноразмерных систем; баз данных по свойствам веществ и материалов; кинетических данных и неравновесных процессов. Возглавляет Центр д.ф.-м.н. проф. Г.А. Кобзев.

Изменение структуры и состава ТФЦ отражает определенные сдвиги в тематике и методах исследования: расширение круга объектов за счет охвата наноструктур и наноматериалов; вовлечение методов квантовой химии и молекулярной динамики для определения структуры и термодинамики объектов; учет проявлений неравновесности в свойствах вещества и фазовых переходах. Отмеченный переход соответствует тенденциям последних лет в мировой науке, которые позволяют объединить квантово-химические методы расчета молекул, кластеров и кристаллов с методами расчета термодинамических и транспортных свойств. В основе этой тенденции лежит тот факт, что точность расчета начинает быть соизмери-

Табл. 4. Некоторые из публикаций, напечатанные в издании ТФЦ «Обзоры по теплофизическим свойствам веществ»

Авторы	Название	Год и номер выпуска
А.А. Александров	Уравнения для термодинамических свойств воды и водяного пара	1978, N3(11)
Э.Э. Шпильрайн, В.А. Фомин, С.Н. Сковородько, Ю.И. Шарыкин	Вязкость жидких щелочных металлов	1981, N6(32)
Л.Р. Фокин, В.В. Теряев, Ю.С. Трелин, А.Г. Мозговой	Термодинамические свойства паров натрия и калия	1983, N4(42)
В.М. Валяшко, К.Г. Кравчук, М.Ю. Коротаев	Фазовые состояния бинарных водных растворов неорганических веществ при высоких температурах и давлениях	1984, N6(50)
Я.А. Крафтмахер	Модуляционные методы теплофизических измерений	1989, N1(75)
М.А. Дибиров, М.М. Бочков, А.Г. Мозговой, Л.Н. Левина	Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. Кристаллогидраты	1990, N2(82)
И.А. Соколова	Свойства молекулярного переноса в задачах теплообмена и газовой динамики	1992, N2(94)

мой, а подчас и превосходить точность физического эксперимента. По-видимому, в традиционной теплофизике можно ожидать постепенного перехода от обратной задачи как основного метода получения результата к массовому решению прямых задач с оценкой комплекса свойств по данным о потенциальной функции.

Одновременно наблюдается повсеместное совершенствование методов эксперимента, в частности лазерной спектроскопии, которые переводят на новый уровень точность доступных данных по микросвойствам объектов. Например, для синглетной потенциальной кривой щелочных металлов сейчас получен полный набор колебательно-вращательных уровней с точностью до $0,002 \text{ см}^{-1}$. Тем самым, появляется возможность полностью обновить процедуры согласования и обработки микроскопических данных с выходом на прогнозирование макросвойств (ВВК, вязкость и диффузия разреженного газа).

В недавних работах ТФЦ, выполненных в сотрудничестве с МГУ, удалось использовать квантово-химические методы для построения потенциалов взаимодействия атомов щелочных металлов, а также и для более сложных молекулярных пар, например $\text{H}_2\text{--CH}_4$. Последнее особенно важно, поскольку взаимодействие частиц разного сорта достаточно трудно выделить, измеряя свойства смеси. К настоящему времени точность предсказательных методов возросла настолько, что оказалось возможным достаточно точно рассчитывать транспортные свойства даже для столь сложного объекта, как водяной пар. Еще недавно подобный уровень прогнозирования численных данных был недостижим. Более того, для паров гелия точность расчета вязкости заметно превосходит точность эксперимента, что позволило теоретические данные рассматривать как эталонные величины, по которым производится тарировка вискозиметров.

Предпочтительным становится использование теоретических методов во всех областях, где прямые измерения трудно реализовать или интерпретировать. В качестве примера можно привести проблему фазовой диаграммы углерода, поскольку противоречивость опытных данных заставила исследователей перейти к активному

использованию молекулярной динамики. Другой пример – структура и энергетика кластеров и наноструктур, где доминируют оценки, полученные с использованием квантово-химических программ. Естественно, что и традиционная для теплофизики деятельность по обобщению данных не может проводиться, игнорируя возникшие в последние годы тенденции. Изменения сказываются в расширении фонда первичных данных, в использовании при обработке на равных основаниях данных эксперимента и теории (моделирования), а так же в совмещении БД с приложениями для прогнозирования свойств.

Говоря о новых тенденциях, возникающих при обобщении первичных и подготовке справочных данных, приходится учитывать большое место, отводимое в литературе объектам, находящимся в частично неравновесном состоянии. Проявления неравновесности весьма многообразны: наличие метастабильных фаз, зависимость от скорости внешнего воздействия, гистерезис при нагревании/охлаждении или в процессах деформации и т.д. Косвенно неравновесность проявляется также в зависимости свойств (например, теплопроводности или излучательной способности) от «предыстории» образца (термической, механической и т.п.). Проявление различных видов неравновесия неизбежно сказывается на принципах систематизации: включение новых параметров состояния (колебательная температура, частота внешнего поля и т.п.); учет набора «экстра-факторов», детализирующих предысторию образца, метод синтеза и проч. Общий подход к созданию БД, способных адекватно учесть указанные факторы, разработан в ТФЦ относительно недавно [6, 7] в рамках проекта РФФИ [N05-08-18231, см. табл. 1].

Подводя итог, следует заметить, что сейчас, как и в прошлом, эффективность работы Центра существенно зависит от того, насколько глубоко и адекватно будут согласованы возможности БД с предметной областью, определяющей объема и структуру данных, требования к интеграции различных источников, а также возможные запросы пользователя к содержанию и форме представления данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горгораки Е.А., Краевский С.Л., Трахтенгерц М.С., Швальб В.Г., Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А. Автоматизированная информационно-поисковая система Теплофизического Центра ИВТАН // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. Москва 1977. №4.
2. АН СССР. Институт высоких температур. Научно-информационный Центр по теплофизическим свойствам чистых веществ // Бюллетень №1. Москва 1973; Бюллетень №2. Москва 1974.
3. Трахтенгерц М.С. Технология подготовки информации для БД в обменном формате ISO 2709 // Научно-техническая информация. Сер. 2, «Информационные процессы и системы». 2006. №7. С. 28.
4. Кобзев Г.А., Ягов В.В., Зицерман В.Ю., Трахтенгерц М.С., Фокин Л.Р., Попов В.Н., Александров А.А., Семенов А.М. Электронный справочник по свойствам веществ, используемых в теплоэнергетике // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. Приложение к спецвыпуску №10. 2002. С. 288.
5. Трахтенгерц М.С., Зицерман В.Ю. Ресурсы Интернета для теплофизиков и энергетиков. Методическое пособие. Часть 1 // Препринт ИВТАН. №8–424. М.:1998; Часть 2 // Препринт ОИВТ РАН. №8–444. М.: 2000.
6. Еркimbaев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А., Фокин Л.Р. Логическая структура физико-химических данных. Проблемы стандартизации и обмена численными данными // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. №1. С. 20.
7. Еркimbaев А.О., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А. Роль метаданных в создании и использовании информационных ресурсов о свойствах веществ и материалов // Научно-техническая информация. Сер. 1. Организация и методика информационной работы. 2008. №11. С. 13.
8. РД 50–449–84. Оценка достоверности данных о физических константах и свойствах веществ и материалов. Основные положения.
9. Фокин Л.Р., Козлов А.Д., Рабинович В.А., Карпова Г.А. Методика оценки достоверности справочных данных о свойствах веществ и материалов // Измерительная техника. 1988. №11. С. 7.
10. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Мельникова Т.Н., Полищук А.Я.. Теплофизические свойства гидрида, дейтерида, тритида лития и их растворов с литием. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1983. 192 с.
11. Александров А.А., Трахтенгерц М.С. Теплофизические свойства воды при атмосферном давлении. М.: Изд-во стандартов, 1977. 100 с.
12. Алемасов В.Е. и др. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Том X. Применяемые, исследуемые и возможные топлива. Часть первая. Исходные данные. Двухкомпонентные топливные композиции. Москва ВИНТИ, 1980.
13. Государственный комитет по использованию атомной энергии. Физико-энергетический институт. Руководящий технический материал. Материалы к теплогидравлическому расчету ядерных энергетических установок. Раздел 400.0 Свойства теплоносителей. Обнинск, 1983.
14. IAEA–TECDOC–049. Thermophysical properties of materials for water cooled reactors. International Atomic Energy Agency IAEA. June 1997.
15. Байбуз В.Ф., Зицерман В.Ю., Голубушкин Л.М., Чернов Ю.Г. Химическое равновесие в неидеальных системах. Под ред. В.С. Юнгмана. Москва. ИВТАН, 1985. 227 с.
16. Байбуз В.Ф., Зицерман В.Ю., Голубушкин Л.М., Малышев И.Г. Термодинамика продуктов сгорания при высоких давлениях // Инженерно физический журнал. 1986. Т. 51. №1. С. 108.
17. Байбуз В.Ф., Зицерман В.Ю., Голубушкин Л.М., Малышев И.Г. Коволум и уравнение состояния высокотемпературных реальных газов // Инженерно – физический журнал. 1986. Т. 51. №2. С. 273.